

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平7-64257

(43)公開日 平成7年(1995)3月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/407				
C 0 8 J 7/00	3 0 1	7310-4F		
G 0 3 C 1/795				
1/81				
7/00	5 1 0	9121-2H		

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全84頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-230720	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成5年(1993)8月25日	(72)発明者	御林 麗司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

(57)【要約】

【目的】舌端抜出作業性、処理後のカール解消性、色像安定性等を改良する。

【構成】 T_g が50～200°Cのポリ(アルキレン芳香族ジカルボキシレート)重合体からなり、40°～ T_g 未満の温度で熱処理された支持体上を用いたハロゲン化銀カラー感光材料を、20～70ミリモル/リットルの発色現像主葉を含有する発色現像液で処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に下塗り層及びハロゲン化銀感光層をそれぞれ少くとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、発色現像主薬を含有する発色現像液で発色現像処理するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、該支持体がポリ(アルキレン芳香族ジカルボキシレート)重合体からなり、そのガラス転移温度が50°C以上200°C以下であり、かつ該支持体の成形終了後下塗り層塗設前もしくは下塗り層塗設終了後ハロゲン化銀感光層塗布前に40°C以上前記ガラス転移温度未満の温度で熱処理されている支持体であり、該発色現像主薬の濃度が20ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項2】前記ハロゲン化銀感光層に下記式〔M〕で表されるカブラー又は式〔m〕で表されるカブラーを含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【化1】

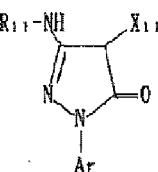
式〔M〕



式中、R₁は水素原子又は置換基を表わす。Zは窒素原子を2~4個含む5員のアゾール環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該アゾール環は置換基(締合環を含む)を有してもよい。X₁は水素原子又は現像主薬の酸化体とのカップリング反応時に離脱可能な基を表わす。

【化2】

式〔m〕



式中、R₁₁はアシリル基またはカルバモイル基を、Arはフェニル基又は1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシリルアミノ基が置換したフェニル基を、X₁₁は水素原子又はカップリング離脱基をそれぞれ表わす。

【請求項3】前記発色現像処理する処理時間が30秒以上180秒以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項4】前記発色現像処理後の全処理時間が90秒以上210秒以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の

処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関するものであり、詳しくは巻きぐせを改良してフィルムの取り扱い作業性、処理性を改良し、感光材料の保存性、カラー現像処理後の色像保存性を改良したハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、感光材料と略称する)は、一般にプラスチックフィルム支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を塗設することによって製造される。このプラスチックフィルムとしては、一般にトリ(アセチルセルロース)(以下「TAC」と記す)に代表される繊維素系のポリマーとポリ(エチレンテレフタレート)(以下「PET」と記す)に代表されるポリエステル系のポリマーが使用されている。これらは、例えばリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)No. 307, 105(1989, Nov.)、XVIIに記載をみることができる。

【0003】一般に、これら支持体を用いた撮影用感光材料としては、カットフィルムの如くシート状の形態のものと、35mm幅に代表されパトローネに収納されカメラに装填して撮影に使用するロールフィルムである。ロールフィルム用支持体としては、主にTACが用いられているが、TACの最大の特徴は、光学的に異方性がなく透明度が高いことである。さらにもう1点現像処理後のカール解消性に優れた性質を有していることである。

即ち、TACフィルムはその分子構造からくる特徴としてプラスチックフィルムとしては比較的吸水性が高いため、ロールフィルムとして巻かれた状態で経時されることによって生じる巻きぐせカールが現像処理における吸水で分子鎖が運動し、巻きぐせで固定された分子鎖が再配列を起し、その結果一旦形成された巻きぐせカールが解消するという優れた性質を有する。

【0004】しかし、TACのような巻きぐせカール解消性を有しないフィルムを用いた感光材料では、ロール状態で用いられた際に、例えば現像処理中に「処理ムラ」や「スリ傷」やフィルムに「折れ」が発生したり、現像後写真印画紙に画像を形成させる焼き付け工程等で「スリ傷」の発生、「焦点ボケ」、搬送時の「ジャミング」等々の問題が生じることがある。

【0005】一方、TACは比較的吸水性の高いことが知られている。これがため、カラー現像処理工程の処理時間が長いと前述したように現像処理における吸水で巻きぐせカールが解消するという優れた性質を有する反面、処理液中の薬品を多く取りこむという問題が生じる。特に発色現像時間が長いとカラー現像主薬が多く取

りこまれ、発色現像の後の脱銀処理工程の処理時間が短いと発色現像工程で取りこまれた現像主葉が流失しないでTAC中あるいは感光材料の親水性コロイド層中に残留する。残留した現像主葉は、長期保存中に酸化を受けて酸化体を生じる。この酸化体は可視スペクトル領域に分光吸収を有する着色物である。これがため経時保存による色汚染が生じ、色再現性を大きく損ねて画質の劣化を招く。それ故、カラー現像処理の脱銀工程、特に水洗や安定化工程の処理時間は短縮することができず一定の処理時間を必要とし、処理の迅速化の1つのネックになっている。

【0006】さらに、TACは吸水性の高いことから、長期の保存中にTACが加水分解を受けて酸（酢酸）を放出することが知られている。したがって感光材料を長期保存したとき色素形成カプラーが酸の影響を受けて発色濃度の低下を起したり、また形成した発色色素の退色を促進し、堅牢性を著しく低下させる等々の問題があり、この点に関しては改良が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は巻きぐせを解消し、小さい巻径にコアセッタされてもフィルムの舌端抜き出作業を容易にし、カラー現像処理において不均一現像、フィルムの後端折れ、スリ傷の発生がなく、感光材料の経時保存性ならびに得られる色画像の保存性を改良したカラー現像処理方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下に述べるハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法によって達成できた。

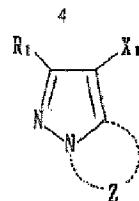
① 支持体上に下塗り層及びハロゲン化銀感光層をそれぞれ少くとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、発色現像主葉を含有する発色現像液で発色現像処理するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、該支持体がポリ（アルキレン芳香族ジカルボキシレート）重合体からなり、そのガラス転移温度が50℃以上200℃以下であり、かつ該支持体の成形終了後下塗り層塗設前もしくは下塗り層塗設終了後ハロゲン化銀感光層塗布前に40℃以上ガラス転移温度未満の温度で熱処理されている支持体であり、該発色現像主葉の濃度が20ミリモル／リットル以上70ミリモル／リットル以下の発色現像液であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0009】② 前記支持体上のハロゲン化銀感光層の少くとも1層に下記化3に示す式【M】で表されるカプラーまたは化4に示す式【m】で表されるカプラーを含有することを特徴とする①に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0010】

【化3】

式【M】

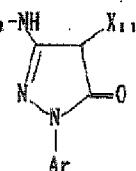


【0011】式中、R₁は水素原子又は置換基を表わす。Zは窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、該アゾール環は置換基（結合環を含む）を有してもよい。X₁は水素原子又は現像主葉の酸化体とのカップリング反応時に離脱可能な基を表わす。

【0012】

【化4】

式【m】



【0013】式中、R₁₁はアシル基またはカルバモイル基を、Arはフェニル基又は1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシルアミノ基が置換したフェニル基を、X₁₁は水素原子又はカップリング離脱基をそれぞれ表わす。

【0014】③ 前記発色現像主葉を含有するアルカリ性水溶液で発色現像処理する処理時間が30秒以上180秒以下であることを特徴とする①または②に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0015】④ 前記発色現像処理後の全処理時間が90秒以上210秒以下であることを特徴とする①乃至③のいずれか1つに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0016】以下、本発明について詳しく説明する。まず本発明のポリ（アルキレン芳香族ジカルボキシレート）重合体（以下、本発明のポリエステルという）について記す。本発明のポリエステルとして種々のものが存在するが、巻きぐせの付きにくさと力学強度、及びコストをバランスして高い性能を持つのがベンゼンジカルボン酸もしくはナフタレンジカルボン酸とジオールを主成分とするポリエステル、中でも特に、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート系のポリエステルが好ましく挙げられる。なお、本発明の説明で用いるナフタレンジカルボキシレートとはナフタレンジカルボキシレートを意味する。

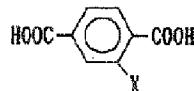
【0017】本発明のポリエステルは、芳香族ジカルボン酸とジオールを必須成分として形成される。芳香族ジカルボン酸とは、ベンゼン核を少なくとも1個有するジカルボン酸であり、その具体的な化合物としては、テレ

(4)

特開平7-64257

5

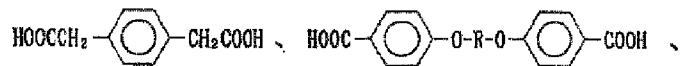
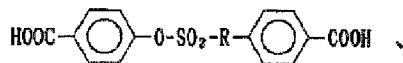
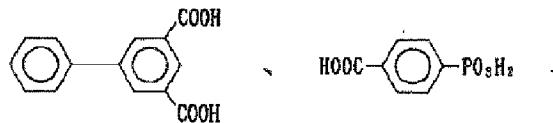
フタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、
1, 4-または1, 5-または2, 6-または2, 7-
ナフタレンジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカ*



6

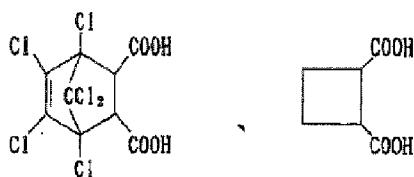
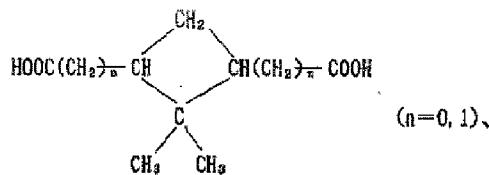
*ルボン酸、テトラクロロ無水フタル酸、
【0018】
【化5】

(X: ハロゲン原子)、

(R:C₁~C₆のアルキレン)(R:C₁~C₆のアルキレン)

【0019】等を挙げることができる。必須の芳香族ジカルボン酸のほかに共重合成分として使用可能な二塩基性酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水コハク酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水シトラコニ酸、テトラヒ

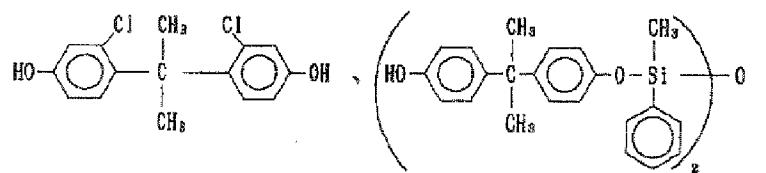
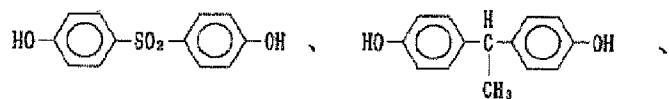
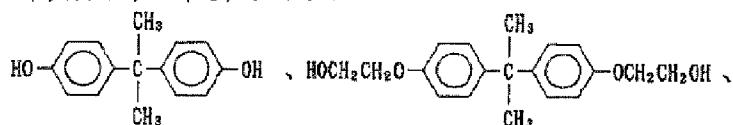
ドロ無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸
【0020】
【化6】



【0021】等を挙げることができる。

【0022】次にジオールとしては、エチレングリコール、1,3-ブロバンジオール、1,2-ブロバンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,4-シク*

* ロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,1-シクロヘキサンジメタノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、1,4-ベンゼンジメタノール、
【0023】
【化7】

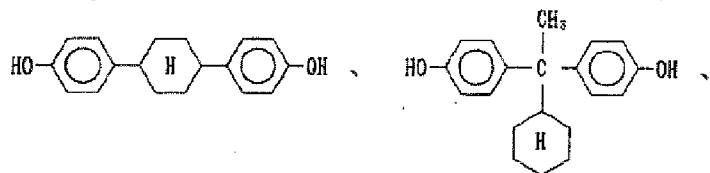


【0024】

【化8】

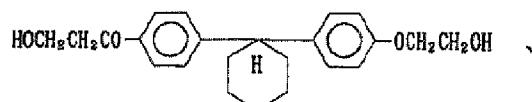
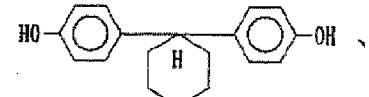
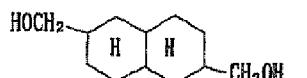
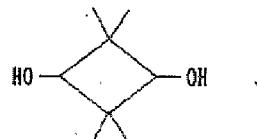
(6)

9



10

$$\text{HOH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{OH}$$

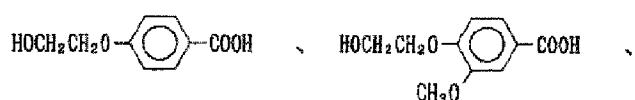
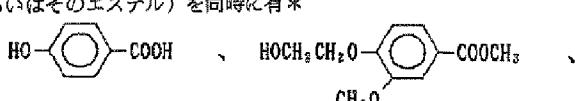


〔0025〕等を挙げることができる。また、必要に応じて、単官能または、3以上の多官能の水酸基含有化合物あるいは、酸含有化合物が共重合されていても構わない。また、本発明のポリエステルには、分子内に水酸基とカルボキシル基(あるいはそのエーテル)を同時に有する。

* する化合物が共重合されていても構わなく、以下が挙げられる。

[0026]

[化 9]



【0027】これらのジオール、ジカルボン酸から成るポリエステルの中で、さらに好ましいものとしては、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(シクロヘキサンジメタノールテレフタレート) (PCT) 等のホモポリマー、および、特に好ましい必須な芳香族ジカルボン酸として2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDCA)、テレフタル酸 (TPA)、イソフタル酸 (IPA)、オルトフタル酸 (OPA)、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸 (PPD C)、ジオールとして、エチレングリコール (EG)、シクロヘキサンジメタノール (CHDM)、ネオベンチルグリコール (NPG)、ビスフェノールA (BP A)、ビフェノール (BP)、共重合成分であるヒドロキシカルボン酸としてバラヒドロキシ安息香酸 (PHB)

A)、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸(H-NCA)を共重合させたものが挙げられる。

【0028】これらの中できらに好みしいものとして、

40 テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールのコポリマー（テレフタル酸とナフタレンジカルボン酸の混合モル比は0.9:0.1~0.1:0.9の間が好ましく、0.8:0.2~0.2:0.8が更に好ましい。）、テレフタル酸とエチレングリコール、ビスフェノールAのコポリマー（エチレングリコールとビスフェノールAの混合モル比は0.6:0.4~0.1:0.0の間が好ましく、更には0.5:0.5~0.1~0.9が好ましい。）、イソフタール酸、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸、テレフタル酸とエチレングリコールのコポリマー（イソフタール酸；ビフェニル-

50

4, 4'-ジカルボン酸のモル比はテレフタル酸を1とした時それぞれ0, 1~0, 5, 0, 1~0, 5, 更に好ましくは、それぞれ0, 2~0, 3, 0, 2~0, 3が好ましい。）、テレフタル酸、ネオベンチルグリコールとエチレングリコールのコポリマー（ネオベンチルグリコールとエチレングリコールのモル比は1:0~0, 7:0, 3が好ましく、より好ましくは0, 9:0, 1~0, 6:0, 4）テレフタル酸、エチレングリコールとビフェノールのコポリマー（エチレングリコールとビフェノールのモル比は、0:1, 0~0, 8:0, 2が好ましく、さらに好ましくは0, 1:0, 9~0, 7:0, 3である。）、バラヒドロキシ安息香酸、エチレングリコールとテレフタル酸のコポリマー（バラヒドロキシ安息香酸、エチレングリコールのモル比は1:0~0, 1:0, 9が好ましく、さらに好ましくは0, 9:0, 1~0, 2:0, 8）等の共重合体が好ましい。これらのホモポリマーおよびコポリマーは、従来公知のポリエステルの製造方法に従って合成できる。例えば酸成分をグリコール成分と直接エステル化反応するか、または酸成分としてジアルキルエステルを用いる場合は、まず、グリコール成分とエステル交換反応をし、これを減圧下で加熱して余剰のグリコール成分を除去することにより、合成することができる。あるいは、酸成分を酸ハライドとしておき、グリコールと反応させてもよい。この際、必要に応じて、エステル交換反応、触媒あるいは重合反応触媒を用いたり、耐熱安定化剤を添加してもよい。これらのポリエステル合成法については、例えば、高分子実験学第5巻「重縮合と重付加」（共立出版、1980年）第103頁～第136頁、「合成高分子V」（朝倉書店、1971年）第187頁～第288頁の記載を参考に行なうことができる。これらのポリエステルの好ましい平均分子量（重量）の範囲は約10, 000ないし500, 000である。さらに、これらのポリエステルには別の種類のポリエステルとの接着性を向上させるために、別のポリエステルを一部ブレンドしたり、別のポリエステルを構成するモノマーを共重合させたり、または、これらのポリエステル中に、不飽和結合を有するモノマーを共重合させ、ラジカル架橋させたりすることができる。得られたポリマーを2種類以上混合したポリマーブレンドは、特開昭49-5482、同64-4325、特開平3-192718、リサーチ・ディスクロージャー、283、739-41、同284、779-82、同294、807-14に記載した方法に従って、容易に成形することができる。

【0029】本発明におけるガラス転移温度（T_g）とは、示差熱分析計（DSC）を用い、サンプルフィルム10mgをヘリウム素素気流中、20°C/分で昇温していく時、ベースラインから偏移はじめる温度と新たなるベースラインに戻る温度の算術平均温度と定義される。ただし、吸熱ピークが現われた時は、この吸熱ピークの最大値を示す温度をT_gとして定義する。本発明のポリエステルはそのT_gが50°C以上であるが、その使用条件は、一般に十分注意されて取り扱われるわけではなく、特に真夏の屋外においてその気温が40°Cまでに晒されるところが多々有り、この観点から本発明のT_gは安全をみこして55°C以上が好ましい。さらに好ましくは、T_gは70°C以上であり特に好ましくは80°C以上である。これは、この熱処理による巻き癖改良の効果が、ガラス転移温度を超える温度にさらされると消失するため、一般ユーザーに使われた際に過酷な条件である温度、即ち夏季の温度40°Cを超える温度以上のガラス転移温度を有するポリエステルが好ましい。一方、ガラス転移温度の上限は200°Cである。200°Cを超えるガラス転移温度のポリエステルでは透明性の良いフィルムが得られない。従って本発明に用いられるポリエステルのT_gは、50°C以上200°C以下であることが必要である。

【0030】次に本発明に用いるポリエステルの好ましい具体的化合物例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

ポリエステル化合物例

P-0 : [テレフタル酸 (TPA) / エチレングリコール (EG)] (100 / 100)] (PET) T_g = 80°C

P-1 : [2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDCA) / エチレングリコール (EG) (100 / 100)] (PEN) T_g = 119°C

P-2 : [テレフタル酸 (TPA) / シクロヘキサンジメタノール (CHDM) (100 / 100)] T_g = 93°C

P-3 : [TPA / ビスフェノールA (BPA) (100 / 100)] T_g = 192°C

P-4 : 2, 6-NDCA / TPA / EG (50 / 50 / 100) T_g = 92°C

P-5 : 2, 6-NDCA / TPA / EG (75 / 25 / 100) T_g = 102°C

P-6 : 2, 6-NDCA / TPA / EG / BPA (50 / 50 / 75 / 25) T_g = 112°C

13

P-7 : TPA/EG/BPA (100/50/50)
 P-8 : TPA/EG/BPA (100/25/75)

14

T_g = 105°C
 T_g = 135°C

[0031]

P-9 : TPA/EG/CHDM/BPA (100/25/25/50)
 T_g = 115°C
 P-10 : IPA/PPDC/TPA/EG (20/50/30/100)
 T_g = 95°C
 P-11 : NDCA/NPG/EG (100/70/30)
 T_g = 105°C
 P-12 : TPA/EG/BP (100/20/80)
 T_g = 115°C
 P-13 : PHBA/EG/TPA (200/100/100)
 T_g = 125°C
 P-14 : PEN/PET (80/40)
 T_g = 95°C
 P-15 : PEN/PET (80/20)
 T_g = 104°C
 P-16 : PAR/PEN (50/50)
 T_g = 142°C
 P-17 : PAR/PCT (50/50)
 T_g = 118°C
 P-18 : PAR/PET (80/40)
 T_g = 101°C
 P-19 : PEN/PET/PAR (50/25/25)
 T_g = 108°C
 P-20 : TPA/5-スルフォイソフタル酸 (SIP)/EG(95/5/100)
 T_g = 65°C

[0032] これらポリエステル支持体（フィルムベース）は 50 μm 以上 100 μm 以下の厚みが好ましい。50 μm 未満では乾燥時に発生する感光層の収納応力に耐えることができず、一方 100 μm を越えるとコンパクト化のために厚みを薄くしようとする目的と矛盾する。但し、シート状の感光材料として使用する場合は、100 μm を超える厚みであってもよい。その上限値は 300 μm である。以上のような本発明のポリエステルは全て TAC よりも強い曲弾性率を有し、当初の目的であるフィルムの薄手化を実現可能であった。しかし、これらの中で強い曲弾性を有していたのが PET、PEN でありこれを用いると TAC で 122 μm 必要だった膜厚を 100 μm 以下にまで薄くすることが可能である。次に本発明のポリエステル支持体は、熱処理を施されることを特徴とし、その際には、40°C 以上ガラス転移温度未満の温度で 0.1 ~ 1500 時間行う必要がある。この効果は熱処理温度が高いほど早く進む。しかし熱処理温度がガラス転移温度を越えるとフィルム内の分子がむしろ乱雑に動き逆に自由体積が増大し、分子が流動し易い、即ち巻きぐせの付き易いフィルムとなる。従ってこの熱処理はガラス転移温度未満で行うことが必要である。本発明でいう熱処理は、支持体として成形された後一旦 40°C 未満の温度にまで下げられた後下塗り層が塗設されるまでの間、もしくは下塗り層が塗設された後 40°C 未満の温度にまで下げられた後ハロゲン化銀感光層塗布前の間に別途加熱処理が行なわれることが好ましい。

[0033] この熱処理は、ガラス転移温度を少し下廻る温度で行なうことが処理時間短縮のために望ましく、40°C 以上ガラス転移温度未満、より好ましくは、ガラス転移温度を 30°C 下廻る温度以上ガラス転移温度未満である。さらに好ましくは、ガラス転移温度を 15°C 下廻

る温度以上ガラス転移温度未満である。一方、この温度条件で熱処理を行う場合、0.1 時間以降効果が認められる。また、1500 時間以上では、その効果はほとんど飽和する。従って、0.1 時間以上 1500 時間以下で熱処理することが好ましい。また本発明のポリエステルを熱処理する方法において、時間を短縮するために予め T_g 以上に短時間加熱（好ましくは T_g の 20°C 以上 100°C 以下の 5 分 ~ 3 時間処理する）したのち、40°C 以上ガラス転移温度未満にして熱処理することもできる。又加熱方法においては、加熱倉庫にフィルムのロールをそのまま放置して加熱処理してもよいが、更には加熱ゾーンを搬送して熱処理してもよく製造適性を考慮すると後者の方が好ましい。さらに熱処理で用いられるロール巻き芯は、そのフィルムへの温度伝播が効率よくいくために中空かないしは加熱出来るように電気ヒーター内蔵または高溫液体を流す構造を有するものが好ましい。ロール巻き芯の材質は特に限定されないが、熱による強度ダウンや変形のないものが好ましく、例えばステンレス、ガラスファイバー入り樹脂を挙げることが出来る。

[0034] 次に本発明のポリエステルについて、その写真用支持体としての機能を更に高める為に、種々の添加剤を共存させることが好ましい。これらのポリエステルフィルム中に蛍光防止および経時安定性付与の目的で紫外線吸収剤を、練り込んでも良い。紫外線吸収剤としては、可視領域に吸収を持たないものが望ましく、かつその添加量はポリエステルフィルムの重量に対して通常 0.01 重量% ないし 2.0 重量%、好ましくは 0.05 重量% ないし 1.0 重量% 程度である。0.01 重量% 未満では紫外線劣化を抑える効果が期待できない。紫外線吸収剤としては 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒ

ドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ジ-t-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル、サリチル酸メチル等のサリチル酸系2, 4, 6-トリス[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-エチルヘキシルオキシ)フェニル]トリアジン、2-フェニル-4, 6-ジ[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-エチルヘキシルオキシ)フェニル]トリアジン等のトリアジン系紫外線吸収剤が挙げられる。

【0035】また、本発明のポリエスチルフィルムを写真感光材料用支持体として使用する際に問題となる性質の一つに支持体が高屈折率であるために発生するふちかぶりの問題が挙げられる。本発明のポリエスチル、特に芳香族系ポリエスチルの屈折率は、1.6~1.7と高いのに対し、この上の塗設する感光層の主成分であるゼラチンの屈折率は1.50~1.55とこの値より小さい。従って、光がフィルムエッジから入射した時、ベースと乳剤層の界面で反射しやすい。従って、ポリエスチル系のフィルムはいわゆるライトバイピング現象(ふちかぶり)を起こす。この様なライトバイピング現象を回避する方法としてはフィルムに不活性無機粒子等を含ませる方法ならびに染料を添加する方法等が知られている。本発明において好ましいライトバイピング防止方法はフィルムヘイズを著しく増加させない染料添加による方法である。フィルム染色に使用する染料については特に限定を加えるものでは無いが色調は感光材料の一般的な性質上グレー染色が好ましく、また染料はポリエスチルフィルムの製膜温度域での耐熱性に優れ、かつポリエスチルとの相容性に優れたものが好ましい。染料としては、上記観点から三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエスチル用として市販されている染料を混合することにより目的を達成することが可能である。染色濃度に関しては、マクベス社製の色濃度計にて可視光域での色濃度を測定し少なくとも0.01以上であることが必要である。更に好ましくは0.03以上である。

【0036】本発明によるポリエスチルフィルムは、用途に応じて易滑性を付与することも可能であり、易滑性付与手段としては特に限定を加えるところでは無いが、不活性無機化合物の練り込み、あるいは界面活性剤の塗布等が一般的手法として用いられる。かかる不活性無機粒子としては SiO_2 、 TiO_2 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、タルク、カオリイン等が例示される。また、上記のポリエスチル合成

反応系に不活性な粒子を添加する外部粒子系による易滑性付与以外にポリエスチルの重合反応時に添加する触媒等を析出させる内部粒子系による易滑性付与方法も採用可能である。これら易滑性付与手段には特に限定を加えるものでは無いが、写真感光材料用支持体としては透明性が重要な要素となるため、上記易滑性付与方法手段では外部粒子系としてはポリエスチルフィルムに比較的高い屈折率をもつ SiO_2 、あるいは析出する粒子径を比較的小さくすることが可能な内部粒子系を選択することが望ましい。

【0037】更には、練り込みによる易滑性付与を行う場合、よりフィルムの透明性を得るために機能付与した層を積層する方法も好ましい。この手段としては具体的には複数の押し出し機ならびにフィードブロック、あるいはマルチマニホールドダイによる共押出し法が例示される。これらのポリマーフィルムを支持体に使用する場合、これらポリマーフィルムがいずれも疎水性の表面を有するため、支持体上にゼラチンを主とした保護コロイドからなる写真層(例えば感光性ハロゲン化銀乳剤層、中間層、フィルター層等)を強固に接着させる事は非常に困難である。この様な難点を克服するために試みられた従来技術としては、(1)薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理をしたのち、直接写真乳剤を塗布して接着力を得る方法と、(2)一旦これらの表面処理をした後、あるいは表面処理なしで、下塗層を設けこの上に写真乳剤層を塗布する方法との二法がある(例えば米国特許第2,698,243号、同2,764,520号、同2,864,755号、同3,462,335号、同3,475,193号、同3,143,421号、同3,501,301号、同3,460,944号、同3,674,531号、英國特許第788,365号、同804,005号、同891,468号、特公昭48-43122号、同51-446号等)。

【0038】これらの表面処理は、いずれも、本来は疎水性であった支持体表面に多少共、極性基を作らせる事、表面の架橋密度を増加させることなどによるものと思われ、その結果として下塗液中に含有される成分の極性基との親和力が増加すること、ないし接着表面の堅牢度が増加すること等が考えられる。又、下塗層の構成としても種々の工夫が行なわれており、第1層として支持体によく接着する層(以下、下塗第1層と略す)を設け、その上に第2層として写真層とよく接触する親水性の樹脂層(以下、下塗第2層と略す)を塗布する所謂重層法と、疎水性基と親水性基との両方を含有する樹脂層を一層のみ塗布する単層法とがある。

【0039】(1)の表面処理のうち、コロナ放電処理は、最もよく知られている方法であり、従来公知のいず

れの方法、例えば特公昭48-5043号、同47-51905号、特開昭47-20887号、同49-83767号、同51-41770号、同51-131576号等に開示された方法により達成することができる。放電周波数は50Hz～5000KHz、好ましくは5KHz～数100KHzが適当である。放電周波数が小さすぎると、安定な放電が得られずかつ被処理物にピンホールが生じ、好ましくない。又周波数が高すぎると、インピーダンスマッチングのための特別な装置が必要となり、装置の価格が大となり、好ましくない。被処理物の処理強度に関しては、通常のポリエチレン、ポリオレフィン等のプラスチックフィルムの濡れ性改良の為には、0.001KV·A·分/m²～5KV·A·分/m²、好ましくは0.01KV·A·分/m²～1KV·A·分/m²が適当である。電極と誘導体ロールのギャップクリアランスは0.5～2.5mm、好ましくは1.0～2.0mmが適当である。

【0040】多くの場合、もっとも効果的な表面処理であるグロー放電処理は、従来知られているいすれの方法、例えば特公昭35-7578号、同36-10336号、同45-22004号、同45-22005号、同45-24040号、同46-43480号、米国特許3,057,792号、同3,057,795号、同3,179,482号、同3,288,638号、同3,309,299号、同3,424,735号、同3,462,335号、同3,475,307号、同3,781,299号、英國特許997,093号、特開昭53-129262号等を用いることができる。

【0041】グロー放電処理条件は、一般には圧力は0.005～20Torr、好ましく0.02～2Torrが適当である。圧力が低すぎると表面処理効果が低下し、また圧力が高すぎると過大電流が流れ、スベークがおこりやすく、危険もあるし、被処理物を破壊する恐れもある。放電は、真空タンク中に1対以上の空間を置いて配置された金属板或いは金属棒間に高電圧を印加することにより生じる。この電圧は、雰囲気気体の組成、圧力により色々な値をとり得るものであるが、通常上記圧力範囲内では、500～5000Vの間で安定な定常グロー放電が起こる。接着性を向上せしめるのに特に好適な電圧範囲は、2000～4000Vである。又、放電周波数として、従来技術に見られるように、直流から数100MHz、好ましくは50Hz～20MHzが適当である。放電処理強度に関しては、所望の接着性能が得られることから0.01KV·A·分/m²～5KV·A·分/m²、好ましくは0.15KV·A·分/m²～1KV·A·分/m²が適当である。

【0042】次に(2)の下塗法について述べると、これらの方法はいすれもよく研究されており、重層法における下塗第1層では、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン

酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた单量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレン、エボキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、など数多くのポリマーについて、下塗第2層では主としてゼラチンについてその特性が検討されてきた。

【0043】单層法においては、多くの支持体を膨潤させ、親水性下塗ポリマーと界面混合させることによって良好な接着性を達成している場合が多い。本発明に使用する親水性下塗ポリマーとしては、水溶性ポリマー、セルロースエチル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエチルなどが例示される。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぶん、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエチルとしてはカルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エチル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。この中でも最も好ましいのはゼラチンである。

【0044】本発明に使用される支持体を膨潤させる化合物として、レゾルシン、クロルレゾルシン、メチルレゾルシン、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、フェノール、o-クロルフェノール、p-クロルフェノール、ジクロルフェノール、トリクロルフェノール、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、抱水クロラールなどがあげられる。この中で好ましいのは、レゾルシンとp-クロルフェノールである。本発明の下塗層には公知の種々のゼラチン硬化剤を用いることができる。ゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明礬など）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、エビクロリヒドリン樹脂、シアヌルクロリド系化合物（例えば、特公昭47-6151号、同47-33380号、同54-25411号、特開昭56-130740号に記載の化合物）、ビニルスルホンあるいはスルホニル系化合物（例えば、特公昭47-24259号、同50-35807号、特開昭49-24435号、同53-41221号、同59-18944号に記載の化合物）、カルバモイルアンモニウム塩系化合物（例えば、特公昭56-12853号、同58-32699号、特開昭49-51945号、同51-59625号、同61-9641号に記載の化合物）、アミジニウム塩系化合物（例えば、特開昭60-225148号に記載の化合物）、カルボジイミド系化合物（例えば、特開昭51-126125号、同52-48311号に記載の化合物）、ビリジニウム塩系化合物（例えば、特公昭58-50699号、特開昭52-54427号、特開昭57-44140号、同57-46538号に記載の化合物）

物)、その他ベルギー特許第825、726号、米国特許第3、321、313号、特開昭50-38540号、同52-93470号、同56-43353号、同58-113929号に記載の化合物などを挙げることができる。

【0045】本発明の下塗層には、画像の透明性や粒状性を実質的に損なわれない程度に無機または有機の微粒子をマット剤として含有させることができる。無機の微粒子のマット剤としてはシリカ(SiO₂)、二酸化チタン(TiO₂)、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを使用することができる。有機の微粒子マット剤としては、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリスチレン、米国特許第4、142、894号に記載されている処理液可溶性のもの、米国特許第4、398、706号に記載されているポリマーなどを用いることができる。これら微粒子マット剤の平均粒子径は1~10μmのものが好ましい。

【0046】これ以外にも、下塗層には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、帯電防止剤、アンチハレーション剤、着色用染料、顔料、塗布助剤、カブリ防止剤等である。本発明において、下塗第1層用の下塗液を使用する場合には、レゾルシン、抱水クロラール、クロロフェノールなどの如きエッティング剤を下塗液中に含有させる必要は全くない。しかし所望により前記の如きエッティング剤を下塗中に含有せることは差し支えない。

【0047】本発明に係る下塗液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアーナイコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2、681、294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法により塗布することができる。所望により、米国特許第2、761、791号、同3、508、947号、同2、941、898号、及び同3、526、528号明細書、原崎勇次著、「コーティング工学」253頁(1973年、朝倉書店発行)などに記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することができる。

【0048】バック層のバインダーとしては、疎水性ポリマーでもよく、下塗層に用いる如き親水性ポリマーであってもよい。本発明の感光材料のバック層には、帯電防止剤、易滑剤、マット剤、界面活性剤、染料、紫外線吸収剤等を含有することができる。本発明のバック層で用いられる帯電防止剤としては、特に制限はなく、たとえばアニオン性高分子電解質としてはカルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子で例えば特開昭48-22017号、特公昭48-24159号、特開昭51-30725号、特開昭51-129216号、特開昭55-95942号に記載されているような高分子である。カチオン性高分子としては例えば特開昭49

-121523号、特開昭48-91165号、特公昭49-24582号に記載されているようなものがある。またイオン性界面活性剤もアニオン性とカチオン性とがあり、例えば特開昭49-85826号、特開昭49-33630号、米国特許第2、992、108号、米国特許第3、206、312号、特開昭48-87826号、特公昭49-11567号、特公昭49-11568号、特開昭55-70837号などに記載されているような化合物を挙げることができる。

10 【0049】本発明のバック層の帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少くとも1種の結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。本発明に使用される導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物の微粒子はその体積抵抗率が10⁷Ωcm以下、より好ましくは10⁵Ωcm以下である。下限値としては10³Ωcmである。またその粒子サイズは0.002~0.7μm、特に0.005~0.3μmとすることができる。

20 【0050】さらに、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、各種の情報を記録するために磁気記録層を有していてもよい。強磁性体は公知のものを使用することができる。磁気記録層は支持体層の感光層塗布側の上層(例えば保護層又は最上層)にも設けることができるが、バック面に用いるのが好ましく、塗布または印刷によって設けることができる。また、各種の情報を記録するために光学的に記録するスペースを感光材料に与えてもよい。

30 【0051】本発明の感光材料がカメラ内で用いられるフィルムのカメラ内の中心部の中空部あるいはスプールは小さい程好ましいが、3mm以下では感材の圧力による写真性の悪化が著しく実用上使用できない。従って本発明では好ましいフィルムのカメラ内の中心部の中空部あるいはスプールは3mm以上であり、又上限は12mmが好ましく、更に好ましくは3mmから10mm、特に好ましくは4mmから9mmである。又、スプールの巻き込み内径は同様に小さい程好ましいが、5mm以下では感材の圧力による写真性の悪化が著しく、又多數枚の駒数を装填出来ず実用上使用できない。従って本発明では好ましいカメラ内のスプールの巻き込み内径はスプールは5mm以上であり、又上限は15mmが好ましく、より好ましくは6mmから13.5mm、更に好ましくは7mmから13.5mm、特に好ましくは7mmから13mmである。

40 【0052】次に、本発明のカラー現像処理について説明する。本発明の前記カラー写真感光材料は、前述のR.D. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄及び同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法により発色現像主薬濃度を15ミリモル/リットル以上70ミリモル/リット

ル以下のアルカリ性水溶液の発色現像液でもって現像処理を行うことができる。本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とし、その濃度が15ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル以下であるアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用される。

【0053】本発明においては、上記発色現像主薬の濃度は20ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル以下であるが、20ミリモル/リットル未満の濃度であると感光材料に要求される感度、階調などの写真性能を得るには発色現像時間を長くしなければならず、処理温度やpHを高くしても困難である。この処理時間が長くなることは、カラー現像処理の迅速化が求められている昨今の時流に逆行するものであってラボ業界には到底受け入れられるものではない。一方、濃度が70ミリモル/リットルを超えると発色現像液の性能保持が困難であり、低温になると発色現像主薬の晶析、処理槽の液面上部への液の這い上りによる結晶物の付着、現像主薬酸化体量の増加及び現像主薬やその酸化体の感光材料への付着、取り込み量増大などが問題となり好ましくない。

【0054】本発明では上記発色現像主薬の濃度は、好ましくは20ミリモル/リットル以上60ミリモル/リットル以下である。より好ましくは25ミリモル/リットル以上50ミリモル/リットル以下の範囲である。上記濃度範囲で本発明の熱処理したポリエステル支持体を用いた感光材料は、経時による発色濃度低下が小さく、カラー現像処理直後の最小濃度(D_{min})の増加や処理後の経時による色像の退色やD_{min}の増加が小さい良好な画質を与える。

【0055】本発明では上記発色現像主薬の濃度範囲において、発色現像処理温度が30°C以上55°C以下の温度で処理されることが好ましい。より好ましくは35°C以上50°C以下の範囲であり、37°C以上45°C以下の温度範囲が特に好ましい。30°C未満の温度では処理時間を長くしないと必要とする写真性能が得られず、また処理の迅速化に対しても好ましいものではない。処理温度が55°Cを超えると処理機の保温設備や温度維持に対するコストの増加、処理液の安定した性能保持が困難になるなどの問題がある。

【0056】さらに本発明では上記発色現像主薬の濃度範囲において発色現像処理時間を30秒以上180秒以下の時間で処理することが好ましい。より好ましくは45秒以上170秒以下の処理時間であり、60秒以上150秒以下の処理時間がさらに好ましい。30秒未満の処理時間では発色現像主薬濃度、処理温度、pH等を高くしても必要とする写真性能を得ることが困難であり、180秒を超える処理時間では迅速処理の要望をかなえることができない。

【0057】本発明は、上述したようにポリエステル支持体を使用した感光材料を発色現像主薬濃度が15ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル以下の発色現像液でもって処理することにより、さらには発色現像処理温度を30°C以上55°C以下の温度範囲及び/または発色現像時間を30秒以上180秒以下の時間範囲で処理することにより不均一現像やフィルムの処理時の後端折れやスリ傷の発生がなく、しかも感光材料の経時保存性を改良し、得られる色画像の経時による画質劣化の

10 生じない感光材料の処理方法を提供することができる。

【0058】p-フェニレンジアミン系発色現像主薬としては、公知の化合物を用いることができる。公知の化合物の代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。また、公知の化合物を2種以上組み合せて使用することができる。そのときの濃度も全使用量の濃度は、上記の濃度範囲である。

P-1 N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
P-2 2-アミノ-5-(N, N-ジエチルアミノ)トルエン

20 P-3 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン
P-4 4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン

P-5 2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン
P-6 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-

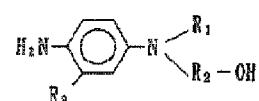
【β-(メタンスルホンアミド)エチル】アニリン
P-7 N-(2-アミノ-5-N, N-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホンアミド

30 P-8 N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン
P-9 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン

P-10 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン
P-11 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ブロキシエチルアニリン

【0059】上記のp-フェニレンジアミン系発色現像主薬の他、下記式(D)で表わされる化合物も本発明において用いることができ、本発明においてはこの式

40 (D)で表わされる化合物を発色現像主薬として用いることが好ましい。
【0060】
【化10】
式(D)



【0061】式(D)中、R₁は炭素数1~6の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキル基、または主鎖が炭素数

3～8である炭素数3～8の直鎖もしくは分岐のヒドロキシアルキル基を表す。R₁は主鎖が炭素数3～8である炭素数3～8の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキレン基、または主鎖が炭素数3～8である炭素数3～8の直鎖もしくは分岐のヒドロキシアルキレン基を表す。R₂は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、またはスルホンアミド基を表す。

【0062】以下、式(D)について詳細に説明する。式(D)において、R₁は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキル基、または主鎖が炭素数3～8である炭素数3～8の直鎖もしくは分岐のヒドロキシアルキル基を表す。ここで主鎖とはその連結する窒素原子とヒドロキシル基の連結基のことを指し、R₁が複数のヒドロキシル基を有する場合には、その炭素数が最も少なくなるものを指す。R₁の具体例としては、例えばメチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、n-ブチル、sec-ブチル、n-ヘキシル、ネオペンチル、3-ヒドロキシブロビル、4-ヒドロキシブチル、5-ヒドロキシベンチル、6-ヒドロキシヘキシル、4-ヒドロキシベンチル、3-ヒドロキシブチル、4-ヒドロキシ-4-メチルベンチル、5、6-ジヒドロキシヘキシル、7-ヒドロキシヘブチル、8-ヒドロキシオクチル、8-ヒドロキシオクチルなどが挙げられる。

【0063】R₁は主鎖が炭素数3～8である炭素数3～8の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキレン基、または主鎖が炭素数3～8である炭素数3～8の直鎖もしくは分岐のヒドロキシアルキレン基を表す。ここで主鎖とはその連結する窒素原子と式(D)中に記載したヒドロキシル基の連結鎖のことを指し、R₁が一つ以上のヒドロキシル基を有する場合には、窒素原子側から数えて最も炭素数が少なくなる炭素原子上に結合しているヒドロキシル基が、式(D)中に記載したヒドロキシル基に該当し、その連結鎖を主鎖とする。R₂の具体例としては、例えばトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、1-メチルトリメチレン、2-メチルトリメチレン、3-メチルトリメチレン、3-メチルベンタメチレン、2-メチルベンタメチレン、2-エチルトリメチレン、3-(2-ヒドロキシエチル)トリメチレン、6-(1,2-ジヒドロキシエチル)ヘキサメチレンなどが挙げられる。

【0064】式(D)において、R₁およびR₂は、R₁

が炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキル基であって、R₁が主鎖が炭素数4～6の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキレン基であるか、またはR₁が主鎖が炭素数4～8である炭素数4～8の直鎖もしくは分岐のヒドロキシアルキル基であって、R₂の主鎖の炭素数が4～8、特に4～6の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキレン基であることが好ましい。式(D)においてより好ましくは、R₁が炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキル基であって、R₂がテトラメチレン基である場合である。

【0065】式(D)において、R₁が炭素数1～6の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキル基である場合、その炭素数は1～4であることが更に好ましい。中でもメチル基、エチル基、n-ブロビル基であることが特に好ましく、エチル基であることが最も好ましい。

【0066】R₁は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、またはスルホンアミド基を表す。

20 これらの基はさらに置換可能な基で置換されていても良い。さらに詳しくはR₁は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基(例えばメチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、sec-ブチル、3-ヒドロキシブロビル、2-メタノスルホンアミドエチル)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、イソブロボキシ)、アルキルアミノ基(例えばエチルアミノ、ジメチルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ)、ウレイド基(例えばジメチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えばN,N-ジメチルスルファモイルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばエトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタノスルホンアミド、2-メトキシエタンスルホンアミド)などが挙げられる。

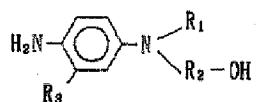
【0067】R₂はアルキル基またはアルコキシ基であることが好ましい。さらに好ましくは、R₂は置換基にて置換されていない直鎖もしくは分岐のアルキル基であることが好ましく、直鎖のアルキル基であることがさらに好ましく、中でもメチル基、エチル基であることが好ましく、メチル基であることが最も好ましい。次に本発明における式(D)で表される代表的現象主義の具体例を示すがこれらによって本発明が限定されるものではない。

【0068】

【化11】

25
式(D)

26



化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
D-1	-CH ₃	- (CH ₂) ₃ -	-CH ₃
D-2	-C ₂ H ₅	- (CH ₂) ₃ -	-CH ₃
D-3	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CHCH ₂ - CH ₃	-CH ₃
D-4	-C ₂ H ₅	-CH - CH ₂ CH ₂ - CH ₃	-CH ₃
D-5	-CH ₃	- (CH ₂) ₃ -	-C ₂ H ₅
D-6	-C ₂ H ₅	- (CH ₂) ₃ -	-C ₂ H ₅
D-7	-C ₃ H ₇ (n)	- (CH ₂) ₃ -	-CH ₃
D-8	-CH ₃	- (CH ₂) ₃ -	-C ₃ H ₇ (n)
D-9	-CH ₃	- (CH ₂) ₃ -	-C ₄ H ₉ (n)
D-10	-C ₄ H ₉ (n)	- (CH ₂) ₃ -	-CH ₃
D-11	-C ₅ H ₁₁ (n)	- (CH ₂) ₄ -	-CH ₃
D-12	-C ₂ H ₅	- (CH ₂) ₄ -	-CH ₃
D-13	-CH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ - CH ₃	-C ₂ H ₅
D-14	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH - CH ₃	-C ₂ H ₅

[0069]

[化12]

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
D-15	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(CH ₃)-	-CH ₃
D-16	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)-	-CH ₃
D-17	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃
D-18	-(CH ₂) ₄ OH	-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃
D-19	-(CH ₂) ₅ OH	-(CH ₂) ₈ -	-C ₂ H ₅
D-20	-(CH ₂) ₅ OH	-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃
D-21	-(CH ₂) ₆ OH	-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃
D-22	-(CH ₂) ₆ OH	-(CH ₂) ₈ -	-C ₂ H ₅
D-23	-(CH ₂) ₄ OH	-(CH ₂) ₈ -	-C ₃ H ₇ (i)
D-24	-(CH ₂) ₅ OH	-(CH ₂) ₃ -CH(CH ₃)-	-CH ₃
D-25	-C ₃ H ₇ (n)	-(CH ₂) ₃ -CH(CH ₃)-	-C ₂ H ₅
D-26	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃
D-27	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₄ -	-C ₂ H ₅
D-28	-(CH ₂) ₄ OH	-(CH ₂) ₄ -	-C ₄ H ₉ (t)
D-29	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₈ -	H
D-30	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₅ -	-OCH ₃

[化13]

[0070]

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
D-31	-(CH ₂) ₅ OH	-(CH ₂) ₅ -	-OC ₂ H ₅
D-32	-CH ₂ CH ₂ CHC ₂ H ₅ OH	-(CH ₂) ₅ -	H
D-33	-C ₃ H ₇ (n)	-(CH ₂) ₅ -	H
D-34	-(CH ₂) ₄ OH	-(CH ₂) ₄ -	-OC ₃ H ₇ (i)
D-35	-(CH ₂) ₅ OH	-(CH ₂) ₆ -	-NHCOOC ₂ H ₅
D-36	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	-OC ₄ H ₉ (i)
D-37	-C ₆ H ₁₃ (n)	-(CH ₂) ₅ CH- CH ₂ OH	-CH ₃
D-38	-C ₃ H ₇ (n)	-(CH ₂) ₅ -	-N(CH ₃) ₂
D-39	-(CH ₂) ₅ OH	-(CH ₂) ₆ -	-NHSO ₂ N(CH ₃) ₂
D-40	-(CH ₂) ₅ CHCH ₃ OH	-(CH ₂) ₆ -	-NHSO ₂ CH ₃
D-41	-C ₃ H ₇ (i)	-(CH ₂) ₅ -	-NHCON(CH ₃) ₂
D-42	-CH ₃	-(CH ₂) ₇ -	-CH ₃
D-43	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₈ -	-CH ₃
D-44	-C ₃ H ₉	-(CH ₂) ₇ -	-CH ₃
D-45	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₈ -	-OCH ₃
D-46	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃

【0071】式(D)の発色現像主薬は、例えばジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー73巻、3100頁(1951年)、英國特許第807,899号、歐州特許公開第517214A1号、特開平3-246543号、同4-443号に記載の方法に準じて容易に合成することができる。式(D)で示される化合物のうち、最も好ましい化合物として例示化合物D-12を挙げることができる。

【0072】p-フェニレンジアミン系発色現像主薬は、遊離アミンとして保存してもよいが、一般には無機酸、有機酸の塩として製造、保存し、処理液に添加するときに始めて遊離アミンとなるようとする場合が好ましい。p-フェニレンジアミン系発色現像主薬を造塩する無機、有機の酸としては例えば塩酸、硫酸、磷酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸等が挙げられる。これらの中で硫酸、p-トルエンスルホン酸の塩とすることが好まし

く、硫酸との塩として造塩することが最も好ましい。例えば、例示化合物D-12は硫酸塩として得られ、その融点は112~114°C(水-エタノールより再結晶)であり、また例示化合物D-2も硫酸塩として得られ、その融点は158~160°C(水-エタノールより再結晶)である。

40 【0073】式(D)の現像主薬は、現在広くカラーネガ用の現像主薬として用いられている前記P-5に比較し、疎水性が高く現像活性に優れ、しかも疎水性の高い現像主薬において生じる現像抑制がないことを特徴とする現像主薬である。さらに、疎水性が高いにもかかわらず本発明の前記ポリエステル系支持体を使用した感光材料にあっては、処理後の経時による最小濃度の増加がなく、良好な保存性を示し画質(色再現性)を劣化させることがない。

【0074】式(D)で表わされる発色現像主薬は、前記代表的な化合物として例示したP-1~P-11の化

合物と組み合せて使用することができるし、式(D)で表わされる化合物を組み合せて用いることもできるが、いずれにしても発色現像液中のこれら発色現像主薬の全濃度は20ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル以下の範囲である。好ましくは20~60ミリモル/リットルの範囲であり、より好ましくは25~50ミリモル/リットルの範囲である。

【0075】本発明の感光材料をカラー現像処理する発色現像液は、アルカリ性水溶液である。アルカリ性水溶液とは、発色現像液のpH値(25°C)が9.0以上であることをいう。pH値としては9.0以上13.5以下であり、好ましくは10.0以上12.5以下の範囲であり、より好ましくは10.0以上11.5以下の範囲である。これらのpH値を維持するには後述する炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩などのpH緩衝剤を用いる。

【0076】上記に説明したように本発明では、ガラス転移温度が50°C以上200°C以下であり、支持体成形後下塗り層塗設前あるいは下塗り層塗設終了後ハロゲン化銀感光層塗布前の間に40°C以上ガラス転移温度未満の温度で熱処理されたポリ(アルキレン芳香族ジカルボキシレート)重合体からなる支持体を使用しハロゲン化銀カラー写真感光材料を作製したとき、ロール状に巻き込まれたフィルムの舌端抜出し作業性を改善し、後述するカラー現像処理後のカール値を小さくでき、カラー現像処理時のスリ傷、現像ムラが低減でき、カラー現像時のフィルムの後端折れを減少することができる。さらに感光材料の経時保存性を改良する。また、発色現像主薬濃度が20~70ミリモル/リットルのアルカリ性発色現像液で、さらに後述するカラー現像処理を実施しても、処理後の色画像の経時による退色を防止し、最小濃度(D_{min})の増加が小さい画質改良効果を与える。この色画像の改良効果の程度は支持体の重合比、共重合体の組成比、添加物、支持体の厚みあるいは表面処理法、下塗り層の組成などによって変わるが、基本的には上に説明した熱処理されたポリ(アルキレン芳香族ジカルボキシレート)重合体からなる支持体の使用に因るところが大きい。

【0077】次に本発明において用いられる発色現像液のその他の処理剤に関して詳細を述べる。本発明のカラー現像液には、本発明の芳香族第一級アミンカラー現像主薬を直接保恒する化合物として、特開昭63-5341号、同63-106655号あるいは特開平4-144446号に記載の各種ヒドロキシルアミン類、特開昭63-43138号に記載のヒドロキサム酸類、同63-146041号に記載のヒドラジン類やヒドラジド類、同63-44657および同63-58443号に記載のフェノール類、同63-44656号に記載のα-ヒドロキシケトン類やα-アミノケトン類、同63-36244号記載の各種糖類などを含有することができ

る。また、上記化合物と併用して、特開昭63-4235号、同63-24254号、同63-21647号、同63-146040号、同63-27841号および同63-25654号等に記載のモノアミン類、同63-30845号、同63-14640号、同63-43139号等に記載のジアミン類、同63-21647号、同63-26655号および同63-44655号に記載のポリアミン類、同63-53551号に記載のニトロキシラジカル類、同63-43140号及び同63-53549号に記載のアルコール類、同63-56654号に記載のオキシム類および同63-239447号に記載の3級アミン類を使用することができる。その他保恒剤として、特開昭57-44148号および同57-53749号に記載の各種金属類、同59-180588号に記載のサリチル酸類、同54-3582号に記載のアルカノールアミン類、同56-94349号に記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特に好ましい保恒剤としては、特開平3-144446号の一般式(I)で表されるヒドロキシルアミン類であり、中でもメチル基、エチル基あるいはこれらアルキル基にスルホ基やカルボキシ基を有する化合物が好ましい。これらの保恒剤の添加量としてはカラー現像液1リットル当たり20ミリモル~200ミリモル、好ましくは30ミリモル~150ミリモルである。

【0078】その他本発明のカラー現像液には、上記特開平3-144446号公報に記載の各種添加剤を使用できる。例えば、pHを保持するための緩衝剤としては30同公報(9)ページの炭酸類、リン酸類、ホウ酸類、ヒドロキシ安息香酸類など。キレート剤としては同ページの各種アミノポリカルボン酸類、ホスホン酸類、スルホン酸類で好ましくはエチレンジアミン四酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、1,3-ジアミノプロパンノール四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン-N,N',N',N'-テトラキス(メチレンホスホン酸)、カデコール-3,5-ジスルホン酸が良い。カラー現像液はこれらの緩衝剤を用いてpHを9.0~13.5の範囲、さらには10~12.5の間に維持することが好ましい。より好ましくはpHが10~11.5である。現像促進剤としては例えば同公報(9)から(10)ページに記載の各種添加剤を用いることができる。カブリ防止剤としては同公報(10)ページに記載のハロゲン化イオン、有機カブリ防止剤が挙げられる。特に臭化物イオン濃度は、カラー現像液中の現像主薬濃度が20ミリモル/リットル以上の高い時や42°C以上の高温処理する場合には20ミリモル~80ミリモル/リットルのように高い方が好ましい。また、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加

してもよい。

【0079】本発明においては上述した発色現像液を用いて処理するときの処理温度は、30°C以上55°C以下の温度で処理を行う。好ましくは35°C以上50°C以下であり、より好ましくは40°C以上45°C以下の範囲である。このような高い温度での処理は、カラー現像処理時間を短縮することができ、処理の迅速化のみならず本発明の前記ポリエステル系支持体を使用した感光材料では、処理後の感光材料の最小濃度増加が小さく、高画質保持に有利である。なお、本発明の上述の発色現像液を用いて上記処理温度で処理するときの処理時間としては、30秒～3分30秒が好ましく、さらには45秒～3分が好ましく、特に好ましくは1分～2分30秒の範囲である。

【0080】本発明においては、カラー現像処理は通常連続（ランニング）処理が行われるが、連続処理を行うときの発色現像の補充量は、感光材料1m²処理当り600ミリリットル以下である。好ましくは75～500ミリリットルの補充量であり、より好ましくは75～300ミリリットルであり、特に80～200ミリリットルの補充量が好ましい。このような低補充量の発色現像処理を本発明の感光材料に適用しても、疲労した発色現像液の蓄積が多くなるにもかかわらず処理後の感光材料の最小濃度増加はほとんど認められず、また経時しても最小濃度値の増加は小さく、処理後の感光材料を高画質に保持できる。

【0081】本発明において、発色現像処理された感光材料は、そのあと脱銀処理される。ここでいう脱銀処理以降の全処理とは、基本的には漂白処理と定着処理からなるがこれらを同時にを行う漂白定着処理及びこれらを組み合せた処理、それに水洗もしくは安定化処理を組み合せて構成される。これらの代表例を示すと、

- (1) 漂白-定着-安定化
- (2) 漂白-定着-水洗-安定化
- (3) 漂白-漂白定着-水洗-安定化
- (4) 漂白-漂白定着-定着-水洗
- (5) 漂白-漂白定着-定着-安定化
- (6) 漂白-漂白定着-定着-水洗-安定化
- (7) 漂白-漂白定着-安定化
- (8) 漂白-漂白定着-水洗
- (9) 漂白定着-定着-水洗-安定化
- (10) 漂白定着-定着-安定化
- (11) 漂白定着-水洗-安定化
- (12) 漂白定着-安定化

を挙げることができる。なお、漂白-定着、漂白-漂白定着、漂白定着-定着の間には必要によっては水洗がある。これらのうち(1)、(6)、(8)が好ましい。

【0082】本発明において、脱銀処理以降の全処理時間が90秒以上210秒以下であるというのは、上記代

表例として示した漂白もしくは漂白定着から最終工程の水洗もしくは安定化処理終了までの処理時間をいう。脱銀処理以降の好ましい全処理時間は90秒以上180秒以下である。本発明の上記処理時間においては、脱銀処理が不完全なために残存する銀による色再現性の低下、処理時間を短縮した迅速処理により発色現像時に支持体を含め感光材料に取り込まれた現像主葉等の残留により、カラー現像処理後の経時による最小濃度（D_{min}）の著しい増加が生じたり、色像の色相に変化を与えるような画質の劣化は極めて小さい。また色像堅牢性を低下させることもない。従って画質を低下させることなく迅速処理を行うことができる。このように処理時間を短縮しても処理後の経時によるD_{min}の増加による画質の低下や色像堅牢性の劣化を起さないのは、前記本発明の熱処理されたポリエステル支持体を使用した感光材料を使用することによって達成できたものである。

- 【0083】上記脱銀処理工程に用いられる漂白剤としては、特開平4-121739号、第4ページ右下欄から第5ページ左上欄の1、3-プロビレンジアミン四酢酸鉄錯塩をはじめとする漂白剤、特開平4-73647号に記載のカルバモイル系の漂白剤、特開平4-174432号に記載のヘテロ環を有する漂白剤、N-(2-カルボキシフェニル)イミノ二酢酸第二鉄錯塩をはじめとする欧州特許公開第520457号に記載の漂白剤、エチレンジアミン-N-2-カルボキシフェニル-N,N',N'-三酢酸第二鉄酢酸をはじめとする特願平3-252775号記載の漂白剤、欧州特許公開第501479号に記載の漂白剤、特開平4-127145号に記載の漂白剤、特開平3-144446号公報の(1)30)1)ページに記載のアミノポリカルボン酸第二鉄塩又はその塩が好ましく用いられる。本発明の脱銀処理浴には漂白剤の他に前述の特開平3-144446号公報の(12)ページに記載の再ハロゲン化剤、pH緩衝剤及び公知の添加剤、アミノポリカルボン酸類、有機ホスホン酸類等が使用できる。また、本発明において、漂白液またはその前液には、各種漂白促進剤を添加することができる。このような漂白促進剤については、例えば、米国特許第3,893,858号明細書、ドイツ特許第1,290,821号明細書、英国特許第1,138,484号明細書、特開昭53-95630号公報、リサーチ・ディスクロージャー第17129号(1978年7月号)に記載のメルカブト基またはジスルフィド基を有する化合物、特開昭50-140129号公報に記載のチアゾリジン誘導体、米国特許第3,706,561号明細書に記載のチオ尿素誘導体、特開昭58-16235号公報に記載の沃化物、ドイツ特許第2,748,430号明細書に記載のポリエチレンオキサイド類、特公昭45-8836号公報に記載のポリアミン化合物などを用いることができる。特に好ましくは英国特許第50)1,138,842号明細書、特開平2-190856

号に記載のようなメルカブト化合物が好ましい。

【0084】定着能を有する処理液には、保恒剤として亜硫酸塩（例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム）、ヒドロキシルアミン類、ヒドログリジン類、アルデヒド化合物の重亜硫酸塩付加物（例えばアセトアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、特に好ましくは特開平3-158848号記載の化合物）又は特開平1-231051号明細書に記載のスルフィン酸化合物などを含有させることができる。さらに、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルビロドン、メタノール等の有機溶剤を含有させることができる。さらに定着能を有する処理液には処理液の安定化の目的で各種アミノボリカルボン酸類や、有機ホスホン酸類等のキレート剤の添加が好ましい。好ましいキレート剤としては、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラキス（メチレンホスホン酸）、ニトリロトリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、1, 2-ブロビレンジアミン四酢酸を挙げることができる。

【0085】定着能を有する処理液はpH調節するため、または緩衝剤としてpKaが6.0～9.0の範囲の化合物を含有させることができる。これらの化合物としてはイミダゾール化合物が好ましい。これらの化合物は0.01モル/リットル以上含有させることができ。イミダゾール化合物のより好ましい添加量は0.1～1.0モル/リットルであり、特に好ましくは0.2～3モル/リットルである。イミダゾール化合物とは、イミダゾール及びその誘導体を表し、イミダゾールの好ましい置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。また、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、更にアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。イミダゾールの置換基の好ましい総炭素数は1～6であり、最も好ましい置換基はメチル基である。具体的に好ましい化合物としてはイミダゾール、2-メチル-イミダゾール、4-メチル-イミダゾールであり、最も好ましい化合物はイミダゾールである。

【0086】また定着能を有する処理液は銀回収処理することが好ましい。漂白能を有する処理液の場合はオーバーフローをストックし、再生剤を使用して再利用する。定着能を有する液と漂白能を有する液は別々に分離されても良いし、漂白定着液として使用してもよい。定着能を有する液と漂白能を有する液は別々に分離されている場合は廃液は主に定着能を有する液あるいは、定着能を有する液をインラインで銀回収し回収後の廃液を排出する。銀回収はインラインで行う以外にオーバーフローをまとめて銀回収処理をし、処理後の液を再生再利用してもよい。漂白定着液の場合はインライン銀

回収し、回収後の廃液を排出し、漂白定着液のオーバーフローは再生再利用する。上記定着能を有する処理液は公知の方法で銀回収を行うことができるが、銀回収法としては、電気分解法（仏国特許第2,299,667号記載）、沈澱法（特開昭52-73037号、独国特許第2,331,220号記載）、イオン交換法（特開昭51-17114号、独国特許第2,548,237号記載）及び金属置換法（英國特許第1,353,805号記載）等が有効である。これらの銀回収法はタンク液

10 中からインラインで行うと迅速処理適性が更に良好となるため好ましい。本発明において漂白、漂白定着、定着の組合せよりなる脱銀工程の処理温度は30～50°C、好ましくは35～50°Cである。pHは3.0～9.0、好ましくは4.0～8.0が好ましい。また上記脱銀工程の処理時間は20秒～190秒が好ましく、更には25秒～150秒が好ましく、特に30秒～120秒が好ましい。

【0087】定着能を有する処理工程の後には、通常、水洗処理工程を行う。定着能を有する処理液で処理後、

20 実質的な水洗を行わず、安定液を用いた安定化処理を行う簡単な処理方法を用いることもできる。水洗工程に用いられる水洗水及び安定化工程に用いられる安定液には処理後の感光材料の乾燥時の水滴ムラを防止するため、種々の界面活性剤を含有することができる。中でもノニオン性界面活性剤を用いるのが好ましく、特にアルキルフェノールエチレンオキサイド付加物が好ましい。アルキルフェノールとしては特にオクチル、ノニル、ドデシル、ジノニルフェノールが好ましく、またエチレンオキサイドの付加モル数としては特に8～14が好ましい。

30 さらに消泡効果の高いシリコン系界面活性剤を用いることも好ましい。

【0088】水洗水及び安定液中には、水アカの発生や処理後の感光材料に発生するカビの防止のために、種々の防バクテリア剤、防カビ剤を含有させることもできる。また水洗水及び安定液中には、各種キレート剤を含有させることができ。好ましいキレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのアミノボリカルボン酸や1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、N, N, N', N'-トリメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸などの有機ホスホン酸、あるいは、歐州特許345,172A1号に記載の無水マレイン酸ポリマーの加水分解物などをあげることができる。また、前記の定着液や漂白定着液に含有することができる保恒剤を水洗水及び安定液に含有させることも好ましい。

【0089】水洗あるいは安定液は多段向流方式による処理が望ましい。該多段向流方式は、従来のクロスオーバーラックによる搬送方式に用いてもよいが、水洗効率向上のために例えば特開平2-240651号に記載の

様な水洗浴を多室に分離し隔壁部で液中スクイズする多室水洗方式において向流水洗することが特に好ましい。多室の個数は2室以上が必要で好ましくは3室以上、更には4室以上が好ましい。また逆浸透装置を用いて水洗効率をあげることが好ましい。該逆浸透装置の仕様は浸透膜通過後の水を水洗または安定浴の後浴に導入し、濃縮液はその前浴に導入するのが好ましく、最も好ましくは透過水を最終浴に導入し、濃縮液はその前浴に導入するのがよい。

【0090】安定化工程で用いる安定液としては、色素画像を安定化させる処理液、例えば、有機酸やpH3～6の緩衝能を有する液、アルヒデド（例えば、ホルマリンやグルタルアルデヒド）を含有した液などを用いることができる。安定液には、水洗水に添加できる化合物を全て含有することができ、その他に必要に応じて塩化アンモニウムや亜硫酸アンモニウム等のアンモニウム化合物、Bi、Alなどの金属化合物、蛍光増白剤、硬膜剤、米国特許第4,786,583号に記載のアルカノールアミンなどを用いることができる。

【0091】また、安定液には色素画像を安定化させる化合物、例えば、ホルマリン、m-ヒドロキシベンズアルデヒド等のベンズアルデヒド類、ヘキサメチレンテトラミン及びその誘導体、ヘキサヒドロトリアジン及びその誘導体、ジメチロール尿素、N-メチロールビラゾールなどのN-メチロール化合物、有機酸やpH緩衝剤等が含まれる。これらの化合物の好ましい添加量は安定液1リットルあたり0.001～0.02モルであるが、安定液中の遊離ホルムアルデヒド濃度は低い方がホルムアルデヒドガスの飛散が少なくなるため好ましい。このような点から色素画像安定化剤としては、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、N-メチロールビラゾールなどの特開平4-270344号記載のN-メチロールアゾール類、N,N'-ビス

(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ビペラジン等の特開平4-313753号や同4-359249号記載のアゾリルメチルアミン類が好ましい。また、その他必要に応じて塩化アンモニウムや亜硫酸アンモニウム等のアンモニウム化合物、Bi、Alなどの金属化合物、蛍光増白剤、硬膜剤、米国特許4,786,583号に記載のアルカノールアミンや、前記の定着液や漂白定着液に含有することができる保値剤を含有させることも好ましい。これらの内、特開平1-231051号公報に記載のスルフィン酸化合物（例えば、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、あるいはこれらのナトリウム、カリウム等の塩）が好ましく、これらの添加量としては安定液1リットルあたり 1×10^{-5} ～ 1×10^{-3} モルが好ましく、特に 3×10^{-5} ～ 5×10^{-4} モルがより好ましい。

【0092】安定液のpHとしては、5～9が好ましく、6.0～8.5更に好ましい。水洗工程や安定化工

程の補充量としては単位面積当たり前浴からの持込量の1～50倍、好ましくは1～20倍、より好ましくは1～7倍である。処理時間は水洗及び/又は安定化工程の全処理時間で2分30秒以下が好ましく、1分30秒以下が更に好ましい。これらの水洗工程や安定化工程に用いられる水としては、水道水が使用できるが、イオン交換樹脂などによってCa、Mgイオン濃度を5mg/リットル以下に脱イオン処理した水、ハロゲン、紫外線殺菌灯等より殺菌された水を使用するのが好ましい。また、水洗工程または安定化工程のオーバーフロー液は前浴である定着能を有する浴に流入させる方法を用いることにより、廃液量を低減させることができるので好ましい。

【0093】本発明の処理においては、蒸発による濃縮を補正するために、適当量の水または補正液ないし処理補充液を補充することが好ましい。水補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平1-254959号、同1-254960号公報記載の、漂白槽とは別のモニター水槽を設置し、モニター水槽内の水の蒸発量を求めて、この水の蒸発量から漂白槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白槽に水を補充する方法や特開平3-248155号、同3-249644号、同3-249645号、同3-249646号公報記載の液レベルセンサー オーバーフローセンサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。各処理液の蒸発分を補正するための水は、水道水を用いてもよいが上記の水洗工程に好ましく使用される脱イオン処理した水、殺菌された水とするのがよい。

【0094】また蒸発防止あるいは液の劣化防止の観点から液が空気と接触する面積（開口面積）はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積（cm²）を処理液の体積（cm³）で割った値を開口率とすると、開口率は0.01（cm⁻²）以下が好ましく、0.005（cm⁻²）以下がより好ましい。

【0095】本発明の感光材料は、前記支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、特開昭61-43748号、同59-1

13438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカブラー、D I R化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように褪色防止剤を含んでいてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英國特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン化銀乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GL)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH／BL／GL／BH／RH／RLの順、またはBH／BL／GL／RH／RLの順等に設置することができる。また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／BH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／BH／RHの順に配列することもできる。また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感光性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号、特開昭62-160448号、同63-89850号の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0096】本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は0.5モル%以上30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ素化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩素化銀である。特に好ましいのは2モル%から10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ素化

銀である。この範囲のハロゲン化銀を用いると、本発明における超微細分散物と処理方法を用いた効果が大きく、より高い発色濃度や効率が得られる。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2μm以下の微粒子でも投影面積直径が約10μmに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャーNo.17643(1978年12月), 22~23頁, "I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"、および同No.18716(1979年11月), 648頁、同No.307105(1989年11月), 863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Galkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0097】米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英國特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutoff, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻248~257頁(1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英國特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしてもよい。また、エビタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよい。このコア/シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-133542号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは、現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0098】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。米国特許第4,082,553号に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいう。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載されている。粒子内部がかぶらせたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらせたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な限定はないが、平均粒子サイズとしては0.01~0.75μm、特に0.05~0.6μmが好ましい。また、粒子形状については特に限定ではなく、規則的な粒子でも*

添加剤の種類 R D 17643

1. 化学増感剤 23頁
2. 感度上昇剤
3. 分光増感剤、強色増感剤 23~24頁
4. 増白剤 24頁
5. かぶり防止剤、安定剤 24~25頁
6. 光吸収剤、フィルター、染料、紫外線吸収剤 25~26頁
7. ステイン防止剤 25頁右欄
8. 色素画像安定剤 25頁
9. 硬膜剤 26頁
10. バインダー 26頁
11. 可塑剤、潤滑剤 27頁
12. 塗布助剤、 26~27頁

*よく、また、多分散乳剤でもよいが、単分散(ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの)であることが好ましい。

【0099】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカプラされている

10 ないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径(投影面積の円相当直径の平均値)が0.01~0.5μmが好ましく、0.02~0.2μmがより好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。この場合、ハロゲン化銀粒子の表面は、化学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカブト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を好ましく含有させることができる。本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/m²以下が好ましく、4.5g/m²以下が最も好ましい。

【0100】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

	R D 18716	R D 307105
648頁右欄	866頁	
648頁右欄	866~868頁	
~649頁右欄		
647頁右欄	868頁	
649頁右欄	868~870頁	
649頁右欄	873頁	
~650頁左欄		
650頁左欄	872頁	
~右欄		
650頁左欄	872頁	
651頁左欄	874~875頁	
651頁左欄	873~874頁	
650頁右欄	876頁	
650頁右欄	875~876頁	

43

表面活性剤

13. スタチック
防止剤

14. マット剤

【0101】また、ホルムアルデヒドガスによる毒真性能の劣化を防止するために、米国特許4,411,987号、同第4,414,309号や同第4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。本発明の感光材料に、米国特許第4,740,454号、同第4,788,132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカブト化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、特開平1-106052号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、国際公開WO88/04794号、特表平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP 317,308A号、米国特許4,420,555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させることが好ましい。

【0102】本発明には種々のカラーカブラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII-C~G、および同No. 307105、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。イエローカブラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、同第5,118,599号、欧州特許第249,473A号、同第447,969A号、同第482,552A号に記載のものが好ましい。

【0103】本発明においては、前記式(M)又は(m)で表わされるマゼンタカブラーを使用することが好ましい。次に式[M]で表わされる化合物について詳しく述べる。式[M]で表わされるピラゾロアゾール系カブラーの中でも、発色色素の吸収特性の点で、米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ[1,2-b]ピラゾール類、米国特許第4,540,654号に記載のピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール類、及び米国特許第3,725,067号に記載のピラゾロ[1,5-c][1,2,4]トリアゾールが好ましい。

【0104】置換基R₁、X₁及びZで表わされるアゾール環の置換基の詳細については、例えば米国特許第4,540,654号明細書の第2カラム第41行~第8カラム第27行に記載されている。R₁、Zで表わされるアゾール環の置換基としては、アルキル基、アリー

44

650頁右欄

876~877頁

878~879頁

ル基、アルコキシ基、アリールオキシ基などが好ましく、X₁としては、水素原子以外の、現像主葉の酸化体とのカップリング反応時に離脱可能な基、特にハロゲン原子、アリールオキシ基が好ましい。中でも、特開昭61-65245号に記載されるような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3または6位に直結したピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-65246号に記載される分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されるアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカブラー、特開昭62-209457号もしくは同63-307453号に記載される6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロトリアゾールカブラー、及び特開平2-201443号に記載される分子内にカルボンアミド基をもつピラゾロトリアゾールカブラーが好ましい。式(M)で表わされるピラゾロアゾールカブラーの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0105】

【化14】

30

40

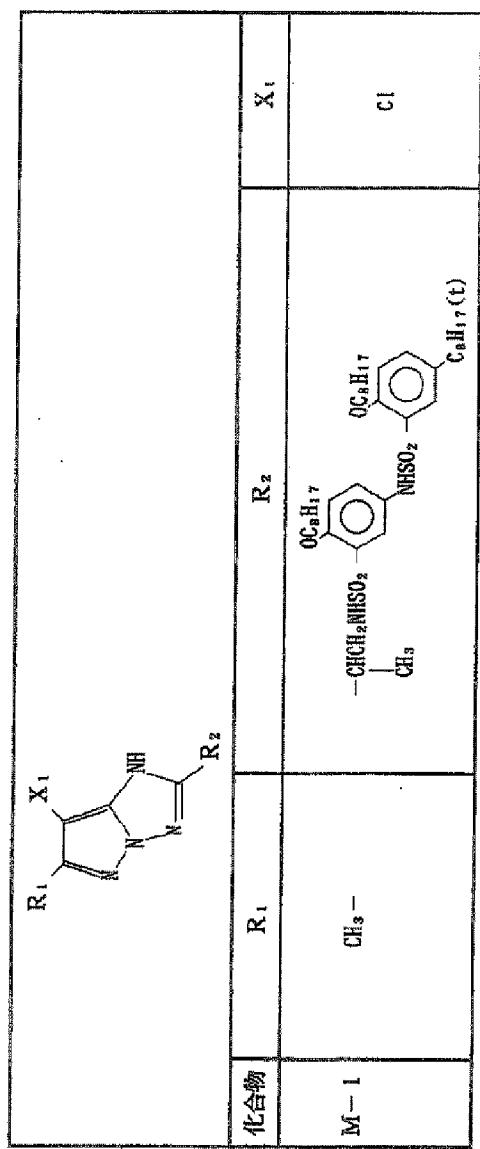
50

(24)

特開平7-64257

46

〔0106〕
〔化15〕



10

20

30

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-2	CH ₃ —	—CHCH ₂ NHSO ₂ — CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ OCH ₂ — NHSO ₂ — C ₈ H ₁₇
M-3	同上	—CHCH ₂ NHSO ₂ — CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₁₃ C ₈ H ₁₇ (t)
M-4	同上	—CHCH ₂ NHCOCHO— CH ₃	C ₆ H ₁₁ (t) C ₈ H ₁₇ (t)
M-5	同上	—CHCH ₂ NHCOCHO— CH ₃	C ₆ H ₁₁ (t) C ₈ H ₁₇ (t)

【0107】

【化16】

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-6			
M-7	同上		同上
M-8			同上

【0108】

【化17】

51

52

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-9	*—C ₆ H ₄ —O(CH ₂) ₂ —O—	Cl —C ₆ H ₄ —Cl	—S—C ₆ H ₄ —O—C ₂ H ₅ —(L)
M-10	—C ₆ H ₄ —SO ₃ M—*—C ₆ H ₄ —(L)	Cl —C ₆ H ₄ —Cl	同上
M-11	CH ₃ —CH—O— CH ₃	—CH(CH ₂ NRH ₂) _n — CH ₃	—O—C ₆ H ₄ —CH ₃

【0109】

【化18】

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-12	CH ₃ -	OCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅ -CHCH ₂ NHSO ₂ CH ₃	C ₅ H ₁₁ (t) C ₆ H ₁₁ (t) C ₆ H ₁₃
M-13	—OCH ₂ CH ₂ O—	OCH ₃ -CHCH ₂ NHSO ₂ CH ₃	C ₅ H ₁₁ (t) C ₆ H ₁₁ (t) C ₂ H ₅
M-14	同上		—N— OC ₆ H ₉ —S— C ₆ H ₁₁ (t)

[0110]

[化19]

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-15	OCH ₃ - O	-CH ₂ NHCO ₂ CH ₃ - NHCOCHO C ₆ H ₁₁ (t) C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₁ (t) C ₆ H ₁₃
M-16	同上	同上	-NHCOC ₂ H ₅
M-17	CH ₃ O - O	-CH ₂ NHCO CH ₃ - C(CH ₃) ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃ COOC ₂ H ₅ (重量比)	-NHCOC ₂ H ₅

[0111]

【化20】

化合物	R ₁	R ₂	X ₁	(30)	
				C ₁ 0H ₂ 1	C ₁ 1H ₂ 1
M-18	CH ₃ -	HO-			
M-19	同上	H ₂ 5C ₁ 20-			同上
M-20	同上			C ₆ H ₁₃ >CHCH ₂ SO ₂ -	同上

[0112]

[化21]

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-21	CH ₃ >CH- CH ₃	OC ₄ H ₉ SO ₂ -(CH ₂) ₃ - C ₆ H ₁₇ (t)	C1
M-22	CH ₃ -	OC ₄ H ₉ -CH ₂ CH ₂ O- CH ₂ CH ₂ SO ₂ - C ₆ H ₁₇ (t)	同上
M-23	C ₂ H ₅ -	同上	-O- COCH ₃

【0113】

【化22】

61

62

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-24	C ₂ H ₅ -		It is a bis(4-carboxyphenyl)ether."/>
M-25	CH ₃ -		It is a bis(4-carboxyphenyl)ether."/>
M-26	同上		It is a bis(4-carboxyphenyl)ether."/>

〔0114〕

〔化23〕

(33)

特開平7-64257

63

64

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-27	CH ₃ —		C ₆ H ₁₁ (t) C ₂ H ₅ C1
M-28	C ₂ H ₅ —		—O— C ₁₂ H ₂₅ C1
M-29	CH ₃ —(CH ₂) ₉ —COOH		CH ₃ —C—CH ₃ CH ₃ C ₆ H ₁₇ (t) C1
M-30	CH ₃ —		—CH ₂ —N—C(CH ₂) ₂ COOH C1

[0115]

〔化24〕

65

66

化合物	R ₁	R ₂	X ₁		
M-31			Cl		
M-32			同上		
M-33					Cl
M-34					Cl
M-35					Cl

【0116】式 [M] で表わされるカブラーは、米国特許第4, 540, 654号、同4, 705, 863号、特開昭61-65245号、同62-209457号、同62-249155号、特公昭47-27411号、米国特許第3, 725, 067号などに記載の方法により合成することができる。

【0117】以下に式 [m] で表わされる化合物について詳しく述べる。式 [m] で表わされる5-ビラゾロン系マゼンタカブラーの中でも、R₁₁がアシル基、A_rは1個以上のハロゲン原子（特に塩素原子）が置換したフェニル基、そしてX₁₁は水素原子、またはアルキルもしくはアリールチオ基、もしくはアゾリル基のカップリン

グ離脱基の場合が好ましい。

40 【0118】これら好ましい基について詳しく述べると、R₁₁はアセチル、ビラロイル、テトラデカノイル、2-(2, 4-ジ-tert-ベンチルフェノキシ)アセチル、2-(2, 4-ジ-tert-ベンチルフェノキシ)ブタノイル、ベンゾイル、3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシアセトアミド)ベンゾイルなどのアシル基であり、これらの基はさらに置換基を有してもよく、それらは炭素原子、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子で連結する有機置換基またはハロゲン原子である。

【0119】A_rは2, 4, 6-トリクロロフェニル、2, 5-ジクロロフェニル、2-クロロフェニルなどの

置換フェニル基である。 X_{11} は好ましくは水素原子を除く現像主葉酸化体とのカップリング反応時に離脱可能な基である。

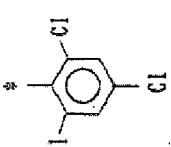
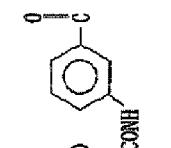
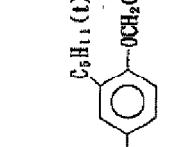
【0120】 X_{11} の好ましいカップリング離脱基はドデシルチオ、ベンジルチオ、1-カルボキシルドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2, 5-ジオクチルオキシフェニルチオ、2-(2-エトキシエトキシ)-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-ビバロイルアミノフェニルチオ、テトラゾリルチオなどのアルキルもしくはアリールチオ基、または1-ビラゾリル、1-ベンゾトリアゾリル、もしくは5-クロロ-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルなどのアゾリル基である。

【0121】これらのカップリング離脱基を有する2当量カプラーの好ましい置換基の組み合わせは特開昭57-35858号及び特開昭51-20826号に記載されているものである。

【0122】好ましいカプラーの具体例を以下に挙げる。

【0123】

【化25】

化合物	X_{11}	Ar	R ₁₁	* : 結合部位	68	
					H	
						

【0124】

40 【化26】

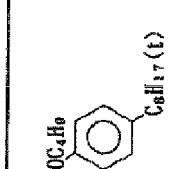
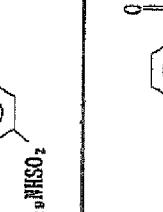
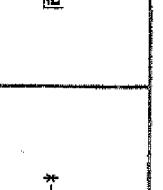
[0125]

〔乙27〕

化合物	R ₁₁	Ar	X ₁₁		72
			71	(37)	
m-5	(t)C ₆ H ₁₇ C ₄ H ₉ OC(=O)NH	* Cl Cl			
m-6	C ₆ H ₁₇	* C ₆ H ₁₇			
m-7	HO SO ₂	C ₁₀ H ₂₁ CO-*			

【0126】

【化28】

化合物	R_{11}	A_r	X_{11}
m-8	$C_{12}H_{10}NHCO(NH)C_6H_4CO-$		
m-9	$C_{14}H_{10}NHSO_2$	同上	
m-10	$C_{12}H_{10}$	同上	

【0127】

【化29】

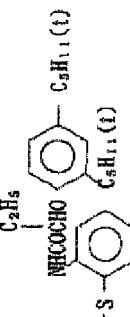
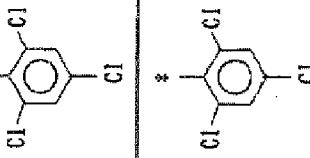
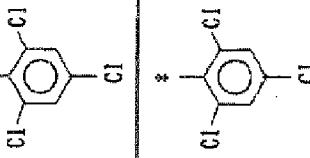
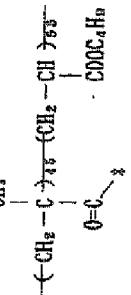
75

76

化合物	R ₁₁	A ₁₁	X ₁₁
m-11	 HO - OCH ₂ CONH- _{C₆H₅} (t) _{C₁₂H₂₅}	 *-Cl Cl	 NHCO(CH ₂) ₃ O- _{C₆H₅} (t)
m-12	 _{(n)C₁₆H₃₁} _{C₆H₅}	同上	 NHCC(C ₆ H ₅) ₃
m-13	 CH ₃ $-\left\langle\text{CH}_2-\text{C}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2\right\rangle_{25}\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_{25}-$	同上	 *-N ₃

【0128】

【化30】

X ₁₁	H	
Ar		
R ₁₁		
化合物	m-14	m-15

【0129】カップリング離脱基を有する代表的な2当量カプラーの合成法は特開昭51-20826号及び同57-35858号に詳しく記載されている。また、上記カプラーの具体例以外に国際公開WO92/18901号、同WO92/18902号、同WO92/18903号、同WO93/2392号等に記載のカプラーを使用することができる。

【0130】本発明においては、前記本発明の支持体を使用し、上述したマゼンタカプラーを含有する感光材料を後述する処理方法で処理するとき、感光材料の経時保存性改良及びカラー現像処理後の色像保存性改良の点からは、式〔m〕で表されるカプラーに比し式〔M〕で表

されるカプラーの使用のほうが好ましい。

【0131】本発明の式〔M〕又は〔m〕で表わされるカプラーは、ハロゲン化銀感光材料中のいずれの層に用いてもよいが、感性乳剤層および/またはその隣接層に添加されることが好ましい。その総添加量は、1×10⁻³～1.0g/m²、好ましくは5×10⁻³～0.8g/m²、より好ましくは1×10⁻²～0.5g/m²である。本発明のカプラーの感光材料中の添加方法は、後述の他のカプラーの方法に準ずるが、分散溶媒として用いる後述の高沸点有機溶媒の該マゼンタカプラーに対する量は、重量比として、0～3.0が好ましく、0.3～2.0がより好ましく、0.5～1.2がさらに好ましい。なお、高沸点有機溶媒に欧州特許第529,727A号、同第529,736A号に記載の化合物を併用することが好ましい。

【0132】本発明の式〔M〕又は〔m〕で表わされるカプラーは、公知のマゼンタカプラーと使用することができる。公知のマゼンタカプラーとしては5-ビラゾロン系及びビラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0133】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第1,365A号、同第249,453A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,775,616号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、同第4,690,889号、同第4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。さらに、特開昭64-553号、同64-554号、同64-555号、同64-556に記載のビラゾロアゾール系カプラーや、米国特許第4,818,672号に記載のイミダゾール系カプラーも使用することができる。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、同第4,409,320号、同第4,573,910号、英国特許2,1050,2,137号、欧州特許第341,188A号等に記載されている。

【0134】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許（公開）第3,234,533号に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサー・ディスクロージャーNo.17643のVII-G項、同No.307105のVII-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号、欧州特許第423,727A号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4,777,120号に記載の現像主葉と反応して色素を形成する色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するD I Rカプラーは、前述のRD 17643、VII-F項及び同No.307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4,248,962号、同4,782,012号、欧州特許第520,496A号、同第522,371A号、同第525,396A号に記載されたものが好ましい。R.D.No.11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラーは、漂白能を有する処理工程の時間を短縮するのに有効であり、特に、前述の平板状ハロゲン化銀粒子を用いる感光材料に添加する場合に、その効果が大である。また、漂白促進効果を顕著に示す使用量よりも少ない量を感光材料の支持体より遠い側の感光性層または非感光性層に使用することにより、感光材料のランニング処理において写真性の変動の小さい安定した現像処理性を与える。現像時に画像状に造影剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主葉の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0135】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4,130,427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,310,618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のD I Rレドックス化合物放出カプラー、D I Rカプラー放出カプラー、D I Rカプラー放出レドックス化合物もしくはD I Rレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号、同第313,308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、米国特許第4,555,477号等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号に記

載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

【0136】本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175°C以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-t-アミルフェニル）フタレート、ビス（2,4-ジ-t-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルビロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレイトなど）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジソブロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30°C以上、好ましくは50°C以上約160°C以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、ブロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0137】本発明においては、カラー現像処理後の感光材料の色汚染による最小温度（D_{min}）の増加を低減し、画質の劣化をさらに防止するには、上記高沸点有機溶媒の感光材料への使用量を少なくすることが望ましい。本発明にあっては上記高沸点有機溶媒の使用量は、感光材料1m²当たり5.0g以下が好ましい。より好ましくは4.0g以下であり、さらに好ましくは3.0g以下である。下限値は全く含有しなくてもよいが、感光材料の膜の物理性（脆性など）から0.3g程度を下限値として含むことが好ましい。なお、高沸点有機溶媒に欧州特許第529,727A号、同第529,736A号

に記載の化合物を併用することが好ましい。

【0138】本発明の感光材料には歐州特許(E.P.)第535,535A号に記載されているアニオン性ラテックスポリマーを含有していてもよい。該ラテックスポリマー含有層を、感色性の異なる2つのハロゲン化銀乳剤層に関して支持体より遠い側に設けることでD.I.R化合物から放出されたアニオン性現像抑制剤を反射するバリアー層として機能させ、インターイメージ効果(I.I.E.)を大きくしたり、現像抑制剤の現像処理液への流出を抑制することができる。該ラテックスポリマーはビニルモノマーの共重合体よりなり、アニオン性ベンダント基(例えば、スルホ、スルフィノ、カルボキシル、オキ*

L-1	n-ブチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート	(88:5:7)
L-2	n-ブチルアクリレート/スチレン/メチルアクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	(59:25:8:8)
L-3	n-ブチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	(95:5)
L-4	n-ブチルアクリレート/スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	(85:10:5)
L-5	n-ブチルアクリレート/スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	(65:30:5)

【0140】本発明の感光材料には歐州特許(E.P.)第539,729A号に記載されている $1 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ mol/gのイオン形成官能基を含むポリマーを含有する、D.I.R化合物から放出された現像抑制剤の反射層を有していてもよい。該ポリマー含有層を感色性の異なる2つのハロゲン化銀乳剤層の間の非感光性層に添加することでアニオン性現像抑制剤の拡散に対するバリアーとして機能させ、インターイメージ効果(I.I.E.)を小さくしたり、D.I.R化合物の自層への抑制を強くしてシャープネスを改良することができる。該ポリマーはビニルモノマーの共重合体よりなり、少なくとも1種の疎水性ビニルモノマー(例えばアクリレート類、メタクリレート類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類など)と少なくとも1種のイオン形成性官能基(例えば、1級アミノ、スルホ、スルフィノ、カルボキシル、オキ*

IP-1	N-イソプロピルアクリルアミド/N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド塩酸塩	(90:10)
IP-2	N-t-ブチルアクリルアミド/N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド塩酸塩	(80:20)
IP-3	N-t-ブチルアクリルアミド/アリルアミン硫酸塩	(92:8)
IP-4	N-ブチルメタクリレート/アミノエチルメタクリレート塩酸塩/ヒドロキシエチルメタクリレート	(50:30:20)
IP-5	N-ブチルメタクリレート/スルホエチルメタクリレート ナトリウム塩/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート	(60:5:10:25)
IP-6	N-t-ブチルアクリルアミド/アクリルアミド/N-2-カルボキシエチルアクリルアミド/N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド塩酸塩	(65:20:5:10)

*シルホ、ホスホノ、オキシホスホノなど、またはこれらの塩)を有するモノマーを重量で好ましくは1%以上、より好ましくは1%から20%、さらに好ましくは3~10%含有する。該ラテックスポリマーの添加層は、好ましくは非感光性層であり、特に好ましくは保護層(保護層が2層以上のときは最も支持体に近い第1保護層が好ましい)またはイエローフィルター層である。該ラテックスポリマーの感光材料への添加量は0.1~3.0g/m²、好ましくは0.3~2.0g/m²、さらに好ましくは0.5~1.5g/m²である。

【0139】該ラテックスポリマーの具体例を以下に示す。()内は各モノマーの重量百分率。

*シルホ、ホスホノ、オキシホスホノなど、またはこれらの塩)を有する親水性モノマーとにより構成される。該ポリマーは層中の拡散防止のため、ゼラチンとの架橋可能な官能基を有していてもよい。該ポリマーの添加層は、好ましくは非感光性層であり、特に好ましくは赤感性ハロゲン化銀乳剤層と緑感性ハロゲン化銀乳剤層との間の中間層または緑感性ハロゲン化銀乳剤層と青感性ハロゲン化銀乳剤層との間の中間層が好ましい。該ポリマーは感光性乳剤層に添加されてもよく、また感度の異なる2つの同一感色性ハロゲン化銀乳剤層の間の層に添加されてもよい。該ポリマーの感光材料への添加量は0.1~2.0g/m²、好ましくは0.2~1.5g/m²、さらに好ましくは0.5~1.0g/m²である。

【0141】該ポリマーの具体例を以下に示す。()内は各モノマーの重量百分率を示す。

【0142】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OL S)第2,541,274号および同第2,541,230号などに記載されている。

【0143】本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オノン、n-ブチルp-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防錆剤を添加することが好ましい。本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、などを代表例として挙げることができる。

【0144】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25°C相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン(A.Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr.Sci.Eng.),19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30°C、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式:(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚に従って計算できる。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm~20μmの親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。本発明に用いるハロゲン化*

ゼラチン

蒸留水

ソジウム- α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート

ホルムアルデヒド

また、支持体TACに対しては下記組成の下塗層を設けた。

ゼラチン

サリチル酸

*銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号、実公平3-39784号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用することもできる。

【0145】

【実施例】以下に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0146】実施例1

(1) 支持体の材質等

10 本実施例で用いた各支持体は、下記の方法により作製した。

・PEN: 市販のポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)ポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P.326(ガイギー社製)を2重量部と常法により乾燥した後、300°Cにて溶融後、T型ダイから押し出し140°C3、3倍の縦延伸を行い、続いて130°Cで3、3倍の横延伸を行い、さらに250°Cで6秒間熱固定した。

・PET: 市販のポリ(エチレンテレフタレート)ポリマーを通常法に従い2軸延伸、熱固定を行い、厚み90μmのフィルムを得た。

・TAC: トリアセチルセルロースを通常の溶液延伸法により、メチレンクロライド/メタノール=82/8wt比、TAC濃度13%、可塑剤TPP/BDP=2/1(ここでTPP:トリフェニルfosfate、BDP:ビフェニルジフェニルfosfate)の15wt%のバンド法にて作製した。

・PEN/PET=4/1(重量比): あらかじめPENとPETのペレットを150°Cで4時間真空乾燥した後、2軸混練押出し機を用い280°Cで混練押出した後、ペレット化し調製した。

このポリエステルを上記PENと同じ条件で製膜した。

【0147】(2) 下塗層の塗設

上記各支持体は、その各々の両面にコロナ放電処理をした後、下記組成の下塗液を塗布して下塗層を延伸時高温面側に設けた。コロナ放電処理はビラー社製ソリッドステートコロナ処理機6kVAモデルを用い、30cm幅支持体を20m/分で処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より被処理物は、0.375KV·A·分/m²の処理がなされた。処理時の放電周波数は、9.6kHz、電極と誘導体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。

【0148】

3g

250cc

0.05g

0.02g

0.2g

0.1g

85
メタノール
アセトン
ホルムアルデヒド

【0149】(3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の下塗層を設けた側とは反対側の面に下記組成のバック層を塗設した。

(3-1) 導電性微粒子分散液(酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液)の調製

塩化第二スズ水和物230重量部と三塩化アンチモン23重量部をエタノール3000重量部に溶解し均一溶液を得た。この溶液に1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状沈殿を得た。得られた共沈殿を50°Cに24時間放置し、赤褐色のコロイド状沈殿を得た。

【0150】赤褐色コロイド状沈殿を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため沈殿に水を加え遠心分離によって水洗した。この操作を3回繰り返し過剰イオ*

【処方A】

上記導電性微粒子分散液
ゼラチン
水
メタノール
レゾルシン
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

〔被覆層用塗布液(B)〕

セルローストリアセテート
アセトン
メタノール
ジクロルメチレン
p-クロルフェノール
シリカ粒子(平均粒径0.2μm)
ポリシロキサン
 $C_6H_5COOC_6H_5/CH_3H_5O(CH_2CH_2O)_6H = (8/23)$ 重量比
分散物(平均粒径20nm)

【0153】(4) 支持体の熱処理

上記方法にて、下塗り層、バック層を塗設、乾燥巻き取りした後、後記表3~6に示す条件にて、別途熱処理を実施した。熱処理は全て直径30cmの巻芯に、下塗面を外巻にして実施した。一方、支持体PEN、PET、PEN/PET=4/1(重量比)では熱処理しない支持体をも準備した。

【0154】(5) 感光層の塗設

上記方法で得た支持体上に下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料を作製した。

(感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている:

ExC: シアンカブラー UV: 紫外線吸収剤
ExM: マゼンタカブラー HBS: 高沸点有

86
15cc
85cc
0.01g

*を除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈殿200重量部を水1500重量部に再分散し、600°Cに加熱した焼成炉に噴霧し、青味かかった平均粒径0.1μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は25Ω·cmであった。

【0151】上記微粒子粉末40重量部と水60重量部の混合液をpH7.0に調製し、攪拌機で粗分散の後、横型サンドミル(商品名ダイノミル:WILLYA. BACHOFEN AG製)で滞留時間が30分になるまで分散して調製した。

【0152】(3-2) バック層の調製: 下記処方[A]を乾燥膜厚が0.3μmになるように塗布し、115°Cで60秒間乾燥した。この上に更に下記の被覆層用塗布液(B)を乾燥膜厚が1μmになるように塗布し、115°Cで3分間乾燥した。

10 10重量部
1重量部
27重量部
60重量部
2重量部
0.01重量部

機溶剤
ExY: イエローカブラー H: ゼラチン
硬化剤
ExS: 増感色素
40 各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0155】(試料101)

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0.15
ゼラチン 1.40
ExM-1 0.18
ExF-1 2.0×10^{-3}
HBS-1 0.20

【0156】第2層(中間層)			Ex C-9	0.030
沃臭化銀乳剤G	銀	0.065	Cpd-2	0.050
2,5-ジ- <i>t</i> -ペニタデシルハイドロキノン		0.18	HBS-1	0.22
Ex C-2		0.020	HBS-2	0.10
UV-1		0.060	ゼラチン	1.20
UV-2		0.080	【0160】第6層(中間層)	
UV-3		0.050	Cpd-1	0.10
UV-6		0.050	Cpd-4	0.050
HBS-1		0.10	HBS-1	0.20
HBS-2		0.020	LP-2	0.80
ゼラチン		1.04	ゼラチン	1.10
【0157】第3層(低感度赤感乳剤層)			【0161】第7層(低感度緑感乳剤層)	
沃臭化銀乳剤A	銀	0.25	沃臭化銀乳剤C	銀 0.35
沃臭化銀乳剤B	銀	0.25	Ex S-4	3.0×10^{-3}
Ex S-1		6.9×10^{-4}	Ex S-5	2.1×10^{-4}
Ex S-2		1.8×10^{-4}	Ex S-6	8.0×10^{-4}
Ex S-3		3.1×10^{-4}	Ex C-10	0.010
Ex C-1		0.17	Ex M-1	0.010
Ex C-3		0.030	m-13	0.15
Ex C-4		0.10	Ex M-2	0.086
Ex C-5		0.020	M-30	0.12
Ex C-7		0.0050	Ex Y-1	5.0×10^{-3}
Ex C-8		0.010	HBS-1	0.14
Cpd-2		0.025	HBS-4	0.14
HBS-1		0.10	ゼラチン	0.73
ゼラチン		0.87	【0162】第8層(中感度緑感乳剤層)	
【0158】第4層(中感度赤感乳剤層)			沃臭化銀乳剤D	銀 0.70
沃臭化銀乳剤D	銀	0.60	Ex S-4	3.2×10^{-3}
Ex S-1		3.5×10^{-4}	Ex S-5	2.2×10^{-4}
Ex S-2		1.6×10^{-4}	Ex S-6	8.4×10^{-4}
Ex S-3		5.1×10^{-4}	Ex C-10	0.010
Ex C-1		0.13	m-5	0.070
Ex C-2		0.060	M-30	0.040
Ex C-3		0.0070	Ex M-2	0.030
Ex C-4		0.090	Ex Y-1	8.0×10^{-3}
Ex C-5		0.025	HBS-1	0.07
Ex C-7		0.0010	HBS-3	0.07
Ex C-8		0.0070	ゼラチン	0.90
Cpd-2		0.023	【0163】第9層(高感度緑感乳剤層)	
HBS-1		0.10	沃臭化銀乳剤E	銀 0.95
ゼラチン		0.75	Ex S-4	3.7×10^{-3}
【0159】第5層(高感度赤感乳剤層)			Ex S-5	8.1×10^{-3}
沃臭化銀乳剤E	銀	1.10	Ex S-6	3.2×10^{-4}
Ex S-1		2.4×10^{-4}	Ex C-1	0.010
Ex S-2		1.0×10^{-4}	Ex C-10	0.010
Ex S-3		3.4×10^{-4}	Ex M-1	0.030
Ex C-1		0.10	M-12	0.040
Ex C-3		0.045	M-13	0.019
Ex C-6		0.020	Cpd-3	0.067
Ex C-8		0.025	HBS-1	0.19

89

HBS-2	0.080	B-3	0.10
ゼラチン	1.44	S-1	0.25
【0164】第10層(イエローフィルター層)			
黄色コロイド銀	銀 0.030	ゼラチン	1.20
ExC-11	0.06	【0170】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帶電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-5、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。	
Cpd-1	0.10	【0171】	
LP-4	0.75	【表1】	
HBS-1	0.20		
ゼラチン	0.80		
【0165】第11層(低感度青感光剤層)			
沃奥化銀乳剤C	銀 0.18		
ExS-7	8.6×10^{-4}		
ExC-7	0.010		
ExY-1	0.020		
ExY-2	0.22		
ExY-3	0.30		
ExY-4	0.020		
ExY-5	0.22		
HBS-1	0.28		
ゼラチン	1.10		
【0166】第12層(中感度青感光剤層)			
沃奥化銀乳剤D	銀 0.37		
ExS-7	7.4×10^{-4}		
ExC-7	7.0×10^{-3}		
ExY-2	0.050		
ExY-3	0.10		
ExY-4	0.010		
HBS-1	0.050		
ゼラチン	0.78		
【0167】第13層(高感度青感光剤層)			
沃奥化銀乳剤F	銀 0.80		
ExS-7	4.0×10^{-4}		
ExC-6	5.0×10^{-3}		
ExY-2	0.10		
ExY-3	0.10		
ExY-4	0.020		
HBS-1	0.070		
ゼラチン	0.86		
【0168】第14層(第1保護層)			
沃奥化銀乳剤G	銀 0.15		
UV-4	0.10		
UV-5	0.10		
UV-6	9.0×10^{-2}		
L-1	1.00		
HBS-1	5.0×10^{-2}		
ゼラチン	1.00		
【0169】第15層(第2保護層)			
H-1	0.32		
B-1(直径 1.7 μm)	5.0×10^{-2}		
B-2(直径 1.7 μm)	0.10		

項目A	平均AgI 含率(%)	平均粒径 (μm)	粒径に係る 変動係数(%)	直径/ 厚み比	銀量比		粒子構造/形状
					コア/中間/シェル (kg/含率)	(13/1) (3/7)(25/2)	
B	6.9	0.70	14	1			二重構造八面体粒子
C	2.0	0.55	25	7			二重構造八面体粒子
D	0.0	0.65	25	6	[12/59/29] (0/11/8)		均一構造平板状粒子
E	9.0	0.85	23	5	[8/59/33] (0/11/8)		三重構造平板状粒子
F	1.4	1.25	25	3	[37/63] (34/3)		三重構造平板状粒子
G	1.0	0.07	15	1			均一構造板状粒子

表1

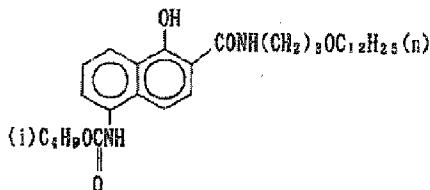
【0172】表1において、

(1) 乳剤A～Fは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルファン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

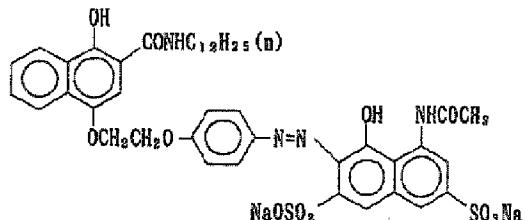
(2) 乳剤A～Fは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアノ酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレシ増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。 *

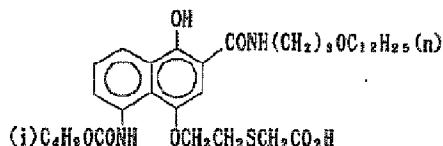
E x C - 1



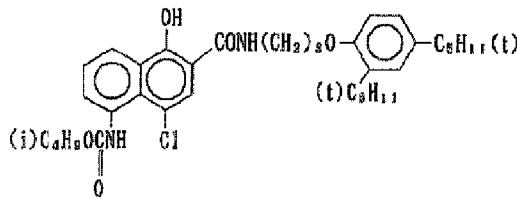
E x C - 2



E x C - 3



E x C - 4



[0174]

【化32】

* (4) 平板状粒子および粒子構造を有する正常晶粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

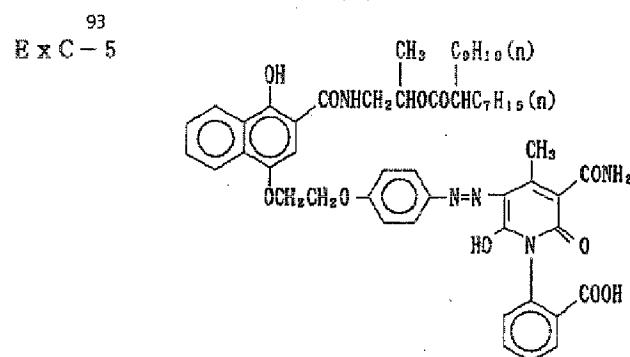
【0173】

【化31】

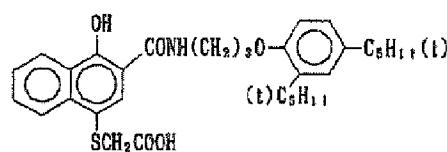
特開平7-64257

94

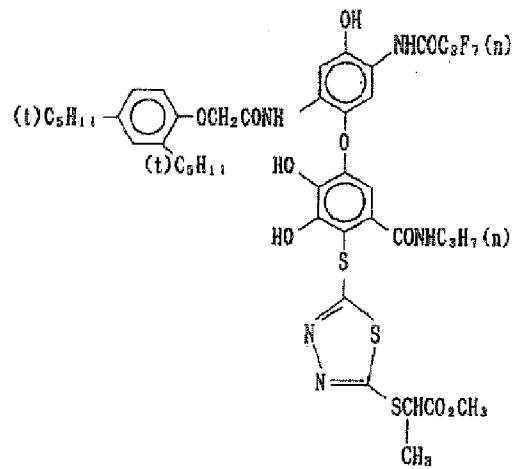
(48)



Ex C-6



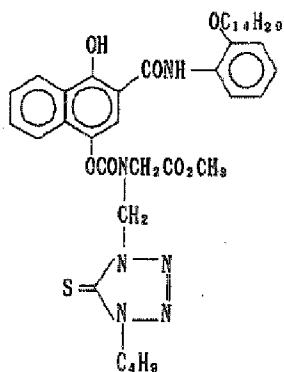
Ex C-7



【0175】

【化33】

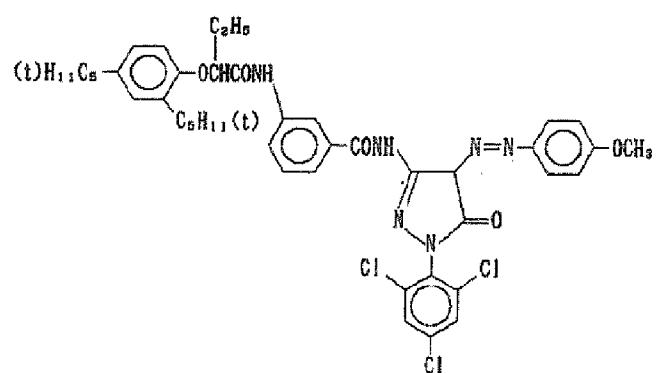
(49)

95
Ex C-8

特開平7-64257

96

Ex M-1



【0176】

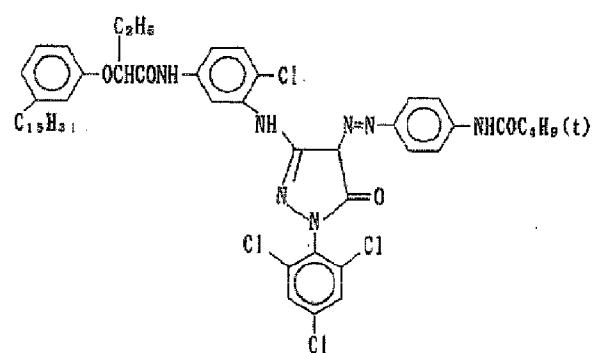
【化34】

(50)

特開平7-64257

97
Ex M-2

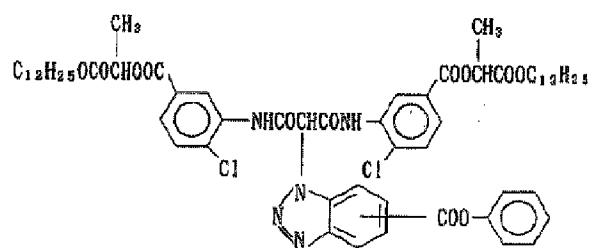
98



Ex Y-1

【0177】

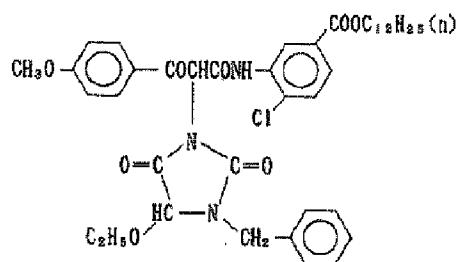
30 【化35】



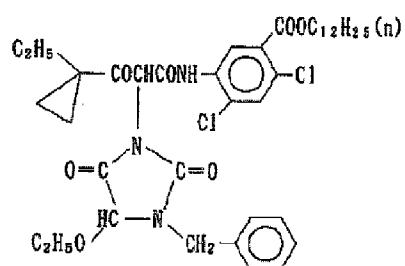
(51)

特開平7-64257

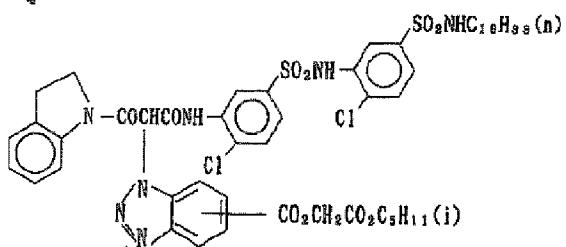
99
Ex Y-2



ExY-3



$$E \times Y = 4$$



[0178]

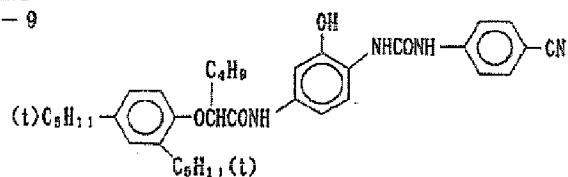
[4536]

特開平7-64257

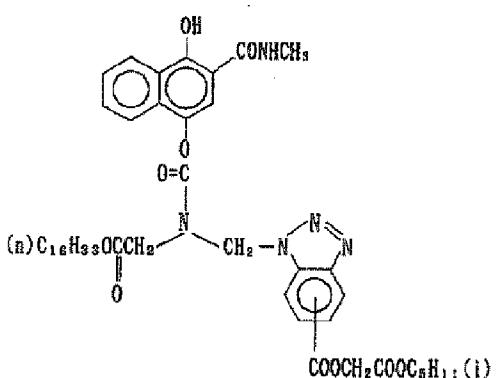
101
Ex C-9

(52)

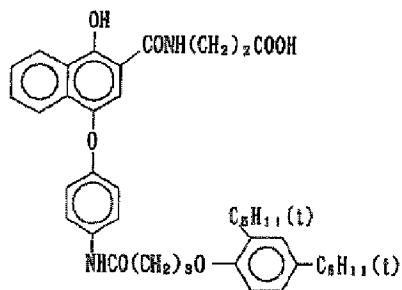
102



Ex C-10



EXC-11



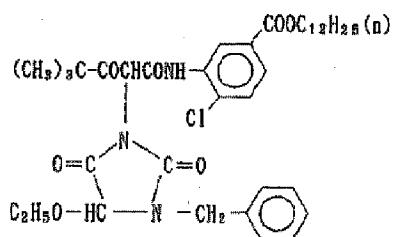
[0179]

[七三七]

(53)

103

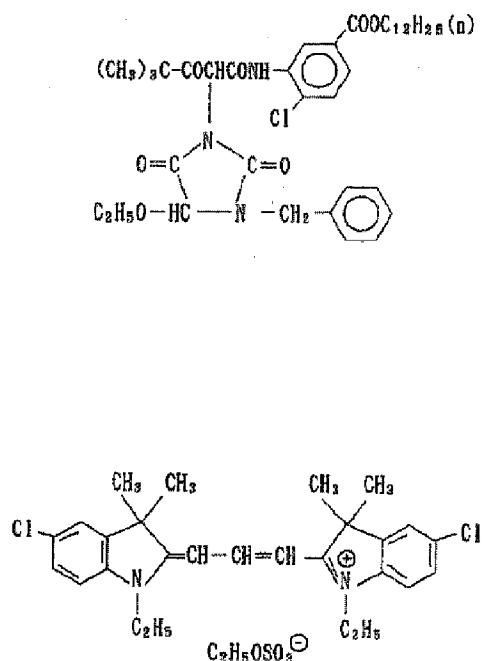
E x Y - 5



特開平7-64257

104

E x Y - 5

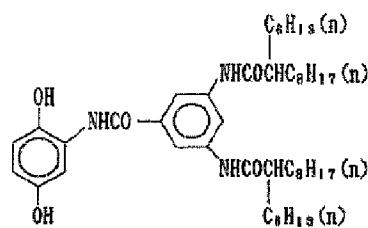


【0180】

【化38】

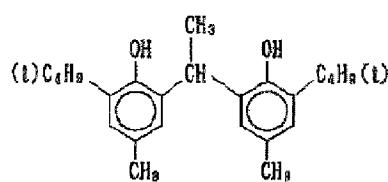
(54)

特開平7-64257

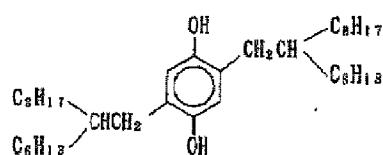
C p d - 1
105

106

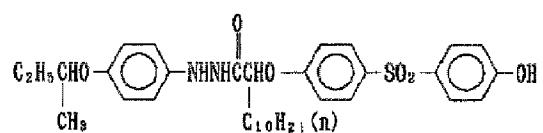
C p d - 2



C p d - 3

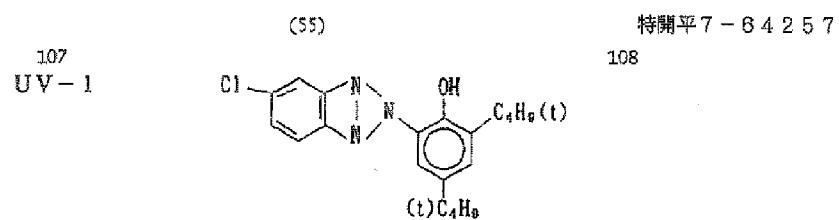


C p d - 4

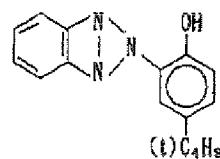


【0181】

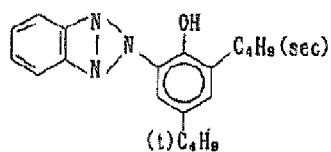
【化39】



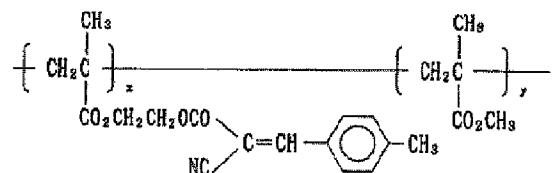
UV-2



UV-3



UV-4



x:y=70:30 (wt%)

[0182]

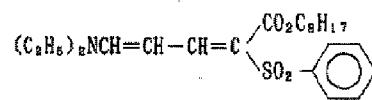
[化40]

(56)

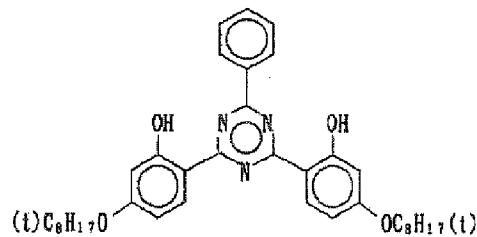
特開平7-64257

UV-5
109

110



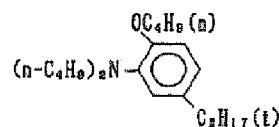
UV-6



HBS-1 トリクロジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3



HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

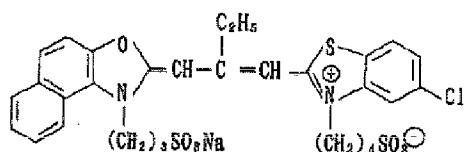
【0183】

【化41】

(57)

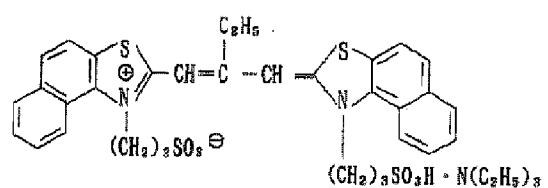
特開平7-64257

111

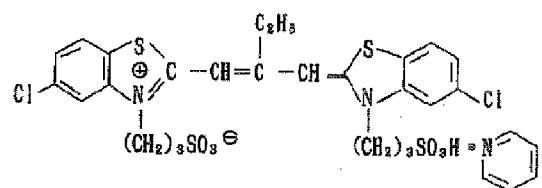


112

Ex S - 2



Ex S - 3



ExS-4



